T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride $[(C_4H_5N_4Cl)_2.CuCl_2]$ TEK KRİSTALİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPI ANALİZİ, FT-IR SPEKTRUMUNUN DENEYSEL ve TEORİK SONUÇLARIN KARŞILAŞTIRILMASI

Eda ÖZCANDAN

TEMMUZ 2018

FizikAnabilim Dalında Eda ÖZCANDAN tarafından hazırlanan Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride [$(C_4H_5N_4Cl)_2.CuCl_2$] TEK KRİSTALİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPI ANALİZİ, FT-IR SPEKTRUMUNUN DENEYSEL ve TEORİK SONUÇLARIN KARŞILAŞTIRILMASI adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr.Saffet NEZİR
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Dr.Öğrt.Üyesi, Nermin KAHVECİ YAĞCI

Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan	: Doç.Dr. Kutalmış GÜVEN	_____
Üye (Danışman)	:Dr.Öğrt.Üyesi Nermin KAHVECİ YAĞCI	_____
Üye	: Dr.Öğrt.Üyesi Cihan KÜRKÇÜ	_____

……/…../ 2018

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof.Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride [$(C_4H_5N_4Cl)_2.CuCl_2$] TEK KRİSTALİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPI ANALİZİ, FT-IR SPEKTRUMUNUN DENEYSEL ve TEORİK SONUÇLARIN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZCANDAN, Eda

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr.Öğrt.Üyesi Nermin KAHVECİ YAĞCI

Temmuz 2018, sayfa 65

Bu tez çalışmasında, bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride [$(C_4H_5N_4Cl)_2.CuCl_2$] organik molekülü, tek kristal X-ışını yapı çözümleri ve kuramsal hesaplama yöntemi ile elde edilen bazı özellikleri incelenmiştir. İncelenen kristal, bölümüzdeki kristal laboratuarında sentezlenmiştir. Bu kristalin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'ndeki X-ışını Kırınım Difraktometresi ile toplandı. Toplanan kırınım şiddet verileri SHELXS-2014 ve SHELXL-2014 bilgisayar programları ile çözüldü ve arıtıldı. Verilerin analizi sonucunda, kristalin geometrik parametreleri ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri hakkında bilgi edinilmiştir. Kuramsal çalışmalar ise Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 paket programları kullanılmıştır. Molekülün geometri optimizasyonu yoğunluk fonksiyonel kuramı yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca molekülün titreşim frekansları hesaplama yoluyla elde edilmiştir. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kristal yapı, Yapı çözümü, SHELXS-2014, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı

ABSTRACT

Synthesis, Crystal Structure Analysis and Comparision of Theoritical and Experimental Results of FT-IR Spectrums of bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride [$(C_4H_5N_4Cl)_2.CuCl_2$] Single Crystal

ÖZCANDAN, Eda

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Msc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI

July 2018, Page 65

In this thesis, Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride [$(C_4H_5N_4Cl)_2.CuCl_2$] was synthesized as a novel organic single crystal. The sample single crystal has been growth in Crystal Laboratory at Physics Department. The diffraction intensities has been collected by X-Ray Single Crystal Diffractometer Laboratory in Faculty of Art and Sciences, Ondokuz Mayıs University Diffraction characteristics of the sample single crystal was investigated by single crystal X-Ray difractometer with diffraction intensities data and the results were used for structure solution and refined by using the computer programs SHELXS-2014 and SHELXL-2014 respectively. The geometrical parameters, intramolecular and intermolecular interactions has been obtained after evaluations of results. The Gaussian 03W and GaussView 4.1.2 has been used for theoritical calculations.. The molecular geometry optimization is carried out by density functional theory method. In addition to this, the vibration frequencies of the sample molecule have been calculated. Finally; the theoretical results have been compared with the experimental results.

Key Words: Crystal Structure, Structure Solution, SHELXS-2014, Density Functional Theory

Sevgili Aileme,

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımı esirgemeyen ve biz genç araştırmacılara büyük destek olan, bilimsel deney imkanlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Dr. Öğrt. Üyesi Nermin KAHVECİ YAĞCI'ya, tez çalışmalarım esnasında, bilimsel konularda daima yardımını gördüğüm hocam Sayın Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN'e ve Sayın Dr. Öğrt. Üyesi Necmi DEGE'ye, araştırmalarıma kattığı deneysel bilgi ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET……i

ABSTRACT……ii

TEŞEKKÜR……v

İÇİNDEKİLER DİZİNİ……vi

ŞEKİLLER DİZİNİ……ix

ÇİZELGELER DİZİNİ……xi

SİMGELER DİZİNİ……xii

1.GİRİŞ ……1

2.GENEL BİLGİLER ……3

2.1. Kristal Yapı ve Kristal Yapı Çeşitleri ……3

2.1.1. Kristal Yapı……3

2.1.2. Kristal Yapı Çeşitleri……4

2.1.2.1. Kübik kristal yapılar ……5

2.1.2.2. Hegzagonal kristal yapılar ……6

2.1.2.3. Rombohedral kristal yapılar ……7

2.1.2.4. Tetragonal kristal yapılar ……8

2.1.2.5. Ortorombik kristal yapılar ……9

2.1.2.6. Monoklinik kristal yapılar ……9

2.1.2.7. Triklinik kristal yapılar ……10

2.2. Simetri İşlemleri……11

2.3. Kristal Doğrultuları ve Düzlemleri……12

2.3.1. Kristal Doğrultuları……12

2.3.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri……13

2.4.X- Işınları……14

2.4.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi……15

2.4.2. X-Işınlarının Soğurulması……16

2.5. X Işını Kırınımı ve Bragg Yasası……16

2.6. X Işını Kırınım Yöntemleri……17

2.6.1. Laue Yöntemi……17

2.6.2. Döner Kristal Yöntemi……..…….....18
2.6.3. Toz Kristal Yöntemi……...……..…….....19
2.7. Kristal Yapı Çözümü…….....…….....20
2.7.1. Faz Sorunu…….……..….....21
2.7.1.1. Patterson Yöntemi.....21
2.7.1.2. Direkt Yöntemler 24
2.7.2. Normalize ve Birimsel Yapı Faktörleri…….....24
2.8. Kristal Yapı Arıtımı……..…….....25
2.8.1. Fark Fouirer Yöntemi……...…….....25
2.8.2. En Küçük Kareler Yöntemi……..…….....26
2.9. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri……..…….....26
3.MATERYAL VE YÖNTEM 28
3.1. Kristal Yapı Analizi……..…….....28
3.1.1. SHELXS-97 ile Kristal Yapı Çözümü……..….....28
3.1.1.1. "Dosyaismi.HKL" Dosyası ve İçeriği 29
3.1.1.2. "Dosyaismi.INS" Dosyası ve İçeriği 30
3.1.2. SHELXL-2014 ile Kristal Yapı Arıtımı…….....….....33
3.1.3. ResidüelİndeksIer ve Uygunluk Değeri (R, wR ve GOOF)…….....35
3.1.4. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri…..…….....35
3.2. Kızılötesi Spektroskopisi (Infrared Spectroscopy(IR))…….....36
3.3. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Gaussian 03W Programı…….....38
4.ARAŞTIRMA BULGULARI 40
4.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Tek Kristali Üzerine Çalışmalar……..…..40
4.1.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II)dichlorideTekKristalin Sentezi.....40
4.1.2. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Tek Kristalinin X - Işınları Difraktometresinde Toplanan Veriler.....40
4.2. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalin YFK Çalışması 48
4.3. Bis(2-Chloro4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin FT-IR Sonuçları.....51
5. SONUÇLAR 54
5.1. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichlorideKristalinin Yapısı

ÜzerineTartışmalar.....54
5.2. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichlorideKristalinin FT-IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi 55
KAYNAKLAR 57

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL SAYFA

2.1. Kristal Yapı Dizilim Örnekleri…….....4

2.2. Karbon Atomlarının Geometrik Dizilişi…….....4

2.3 Kübik Kristal Yapılar…….....…….....6

a)Basit Kübik Kafes b)Hacim Merkezli Kübik Kafes…….....6

c)Yüzey Merkezli Kübik Kafes …….....6

2.4. Hegzagonal Kristal Yapı…….....…….....7

2.5. Rombohedral Kristal Yapı …….....8

2.6. (a) Basit Tetragonal Kristal Yapı, (b) Hacim Merkezli Tetragonal Kristal Yapı.....8

2.7. (a) Basit Ortorombik Kristal Yapı,(b) Taban Merkezli Ortorombik Kristal Yapı, (c) Hacim Merkezli Ortorombik Kristal Yapı, (d)Yüzey Merkezli Ortorombik Kristal Yapı.....9

2.8. (a) Basit Monoklinik Kristal Yapı (b) Taban Merkezli Monoklinik Kristal Yapı 10

2.9. Triklinik Kristal Yapı .....…….....10

2.10. Simetri İşlemleri ……..…..……..…….....11

2.11. Kristal Düzlemi.....13

2.12. X-Işını Tüpü …….....……..….....15

2.13. Bragg Kırınım Şartı …….....…….....….....17

2.14. Deneysel Düzenek ……..…....…….....….....18

2.15. Döner Kristal Düzeneği ……..…….....18

2.16. Patterson Koordinatları ……..…….....….....23

3.1. STOE IPDS-II Tek Kristal X-ışını Difraktometresi…….....….....36

3.2. FT-IR Spektrumu …….....37

3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi…….…..….....38

4.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalin ORTEP-3 Şekli……..…….....46

4.2. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Birim Hücrede İstiflenmesi…….....47

4.3. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristal Yapının Hidrojen Bağları ……..…….....47

4.4. X-ray (a) ve YFK (b) Atom Numaralandırma Şemasını Gösteren Kristalin Moleküler Yapıları …….....49

4.5. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Deneysel FT-IR Spektrumu …….....51

4.6. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] FT-IR Spektrumu.....52

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE SAYFA

3.1. "dosyaismi.HKL" Örnek Dosya İçeriği…….....…….....29

3.2. SHELXS öncesi, "dosyaismi.INS" içeriği…….....…….....31

3.3. SHELXS-97 Sonrası "dosyaismi.RES" İçeriği…….....32

4.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Sonuç Verileri……..…….....41

4.2. Birim Hücre Parametreleri ve Standart Sapma Değerleri (Å ve $Å^3$)….....42

4.3. Kristalin hkl, F, σF Değerleri.....43

4.4 Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristali İçin "1.INS" Dosyası İçeriği…….....…….....44

4.5. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristali İçin "2.INS" Dosyası İçeriği …….....45

4.6. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Hidrojen Bağ Özellikleri (Å,º) …..…….....48

4.7. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Bileşiğinin deneysel ve hesaplana seçilmiş bazı bağ uzunlukları 50

4.8. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalin Deneysel ve Hesaplanan Seçilmiş Bağ ve Burulma Açıları (°)……..…….....….....50

4.9. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Bazı Teorik ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})…….....52

SİMGELER DİZİNİ

a, b, c, α, β,γ	Birim hücre parametreleri
V	Birim hücre hacmi ($Å^3$)
ρ(xyz)	Herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu
Z	Birim hücredeki asimetrik birimdeki molekül sayısı
Θ	X-ışınları Bragg gelme ve yansıma açısı
h,k,l	Miller indisleri
ϕ	Yapı faktörünün fazı
A	Soğurma faktörü
K	Skala faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Kutuplanma faktörü
h	Planck Sabiti
λ	Işığın Dalga Boyu
d	Düzlem Arası Uzaklık
e	Elektronun Yükü
F	Yansıma Şiddeti
σF	Yansıma Şiddetinin Standart Sapması
U	Atomik Isısal Koordinat Değerleri
R	Güvenirlilik Faktörü
WR	Ağırlıklı Güvenirlilik Faktörü
S	Yerleştirme Faktörü
P(x)	Patterson Fonksiyonu
N	Patterson Örgü Tipi
E	Özdeşilk Elemanı
s, r	Makaslama, sallanma
w, t	Dalgalanma, kıvırma
υ	Gerilme

1. GİRİŞ

Doğada bulunan veya suni olarak üretilen malzemelerin kullanılabilmesi için ilk olarak bu malzemelerin özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Malzemeleri meydana getiren atom veya moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hesaplanabilmektedir. Yapılan her yeni araştırma bir sonraki araştırmalara katkı sağlayacaktır.

Kristalografi, kristal yapıya sahip malzemelerin moleküllerinin incelenmesi adına geliştirilmiş bir disiplindir. Kristalleşmiş maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kristal ve moleküler yapısıyla bağlantılı olmasından ötürü, kristal yapıların incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Bundan dolayı araştırmacılar ve bilim adamları pek çok deneysel yöntem geliştirmişlerdir. Bu deneysel yöntemlerden biri de, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemidir. X-ışınları kırınımı ile yapı araştırmalarında genellikle kırınım desenlerinde mevcut Bragg yasalarının, kristallerin açısal dağılımının ve bunların şiddetleri ölçülmektedir. Bu şekilde elde edilen veriler çeşitli şekillerde analiz edilerek, moleküldeki atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açılar, düzlemler arası açılar, atomlar arası uzaklıklar, atomların konumları gibi birçok geometrik parametreler belirlenebilmektedir. Kırınım yöntemi ile toplanan veriler ışığı altında, sırasıyla önce yapı çözümü ardından yapının arıtımı ile gerekli bilgiler elde edilmektedir.

Bunlara ek olarak moleküllerin farklı özelliklerini belirlemek için değişik spektroskopik teknikler (IR, UV, NMR gibi) kullanılmaktadır. Son yıllarda bu spektroskopik yöntemlerin desteklenmesi ve moleküllere ait farklı özelliklerin belirlenmesi için kuantum mekaniksel yöntemlerden faydalanılması araştırmacıların ilgilendikleri konular arasında yer almaktadır.

Son zamanlarda birçok bilgisayar programının geliştirilmesiyle birlikte çok elektronlu atomların ve moleküllerin enerji ve analizlerinin hesaplanmasıyla ilgili sorunlar minimum düzeye indirilmiştir.

Bu tez çalışmasında ilk amacımız Cu (bakır) içerikli yeni tek kristal sentezlemektir. İkinci amacımız ise, bu sentezlenen bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride {$[C_4H_5N_4Cl]_2.CuCl_2$}kristalin fiziksel ve kimyasal özelliklerini deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıp, elde edilen sonuçları daha önce yapılan benzer çalışmalarla uyumunun incelenmesi.

Edison B. vd. [1], 4-Chloro 2,6 diominopyrimidine ligantı ile benzonik asiti, Thanigaimani K. vd. [2] ise aynı ligand ile glüten asidini tepkimeye sokarak oluşan kristallrin özelliklerini araştırmışlardır. Ladislava Vymetalova L. vd. ve [3], Pudziuvelyte E. vd. [4] çalışmalarında bu ligant kullanılarak elde edilen numunenin kanser hücrelerinin üzerine etkisini çalışmışlardır. Chih-Hung Lee CH. vd. [5] ise aynı ligantı farklı malzemelerle yaptığı numunenin yağların erimesini veya soğurulmasını incelemiştir.

Fujisawa K.vd. [6], sentezledikleri $CuCl_2[HC(3,5\text{-}^{i}Pr_2pz)_3]$ kristalin yük değişimi gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerini incelediler. Dege N. vd. [7], $Cu(asc)_2(H_2O)$ ile ethylenediamine tepkimeye sokarak oluşan yapının özelliklerini araştırdılar. Özdemir N. vd. [8], dichloro[(1E,1'E)-1,1'-(pyridine-2,6-diyl)diethanone bis(*O*-methyloxime)$\kappa^{-3}N^1,N^2,N^6$] copper(II) kristalini sentezleyerek kristalin yapı parametrelerini, titreşim frekanslarını ve diğer bazı özelliklerini teorik ve deneysel karşılaştırmasını yaptılar. Heravi MM. vd. [9] oluşturdukları copper(II) sulfate pentahydrate ($CuSO_4.5H_2O$) kristalini farklı sustrat (enzimlerin etki ettiği organik moleküller) ile muamele ederek elde ettikleri ürünlerin yüzdelerini araştırdılar.

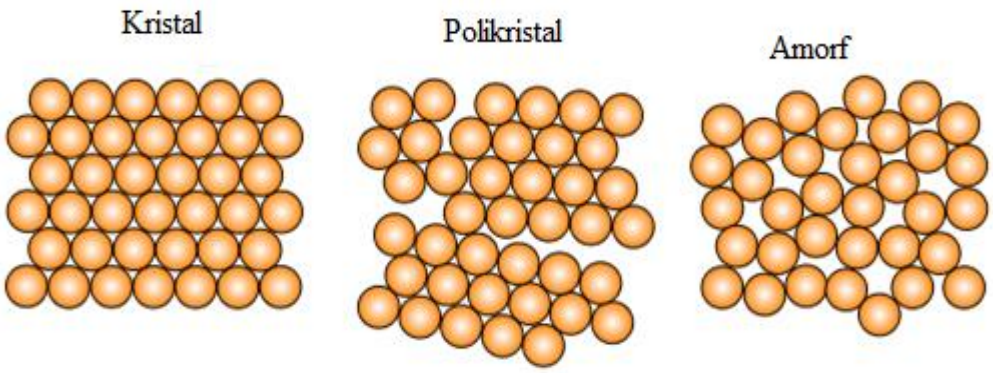
2.GENEL BİLGİLER

2.1. Kristal Yapı ve Kristal Yapı Çeşitleri

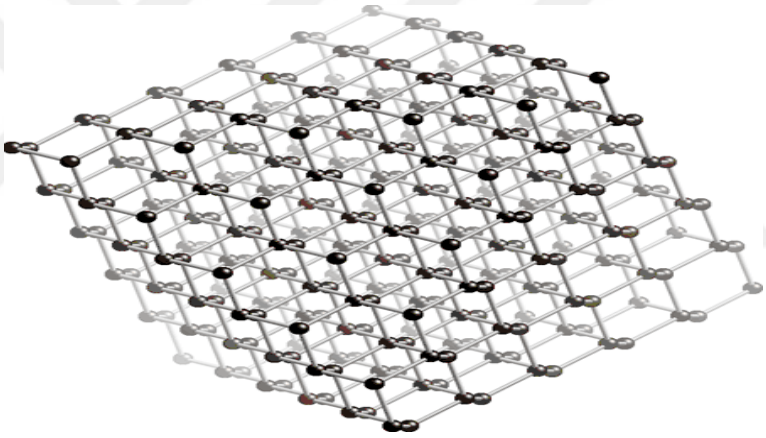
2.1.1. Kristal Yapı

Maddeler atomların bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Atomlar arası bağ kuvvetleri sayesinde yapılar içerisindeki atomlar bir arada kalmaktadır. Atomlar yapı içerisinde farklı düzenler halinde bir arada durmaktadır.

Katıların atomları arasında tekrar eden düzenlere kristal yapı denilmektedir [10]. Kısaca bir yapıyı oluşturan iyonlar, moleküller veya atomlar periyodik olarak düzenli bir halde iseler bu kristal yapı olarak tanımlanmaktadır [11]. Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre yerleştiği yapılar kristal yapı adını almaktadır. Atomların bir hacim merkezi oluşturması ile birlikte kristal yapılar meydana gelmektedir [12]. Uzayda bir kristal yapıya hangi yönden bakılırsa bakılsın her birinin bir geometrik dizilişe sahip olduğu görülmektedir. Birçok katı cisim, kırılmalara sahip olan geometrik şekillerden oluşmaktadır. Farklı geometrik yapıların birleşmesi ile oluşan yapılara polikristal yapı denir. Yapıda geometrik bir düzen yoksa bunlara amorf yapılar denilmektedir.



Şekil 2.1. Kristal yapı dizilim örnekleri [13]



Şekil 2.2. Karbon atomlarının geometrik dizilişi [13]

2.1.2. Kristal Yapı Çeşitleri

Kristallerin keşfi maden ve minarellerin keşfedilmesine dayanmaktadır. Kristaller ve kristallerin belirli bir düzende yer aldığını İngiliz mineralog William Hallowes Miller 1832 yılında bulmuştur [10]. Bulunan bu 7 farklı birim hücre bütün kristal katılar için

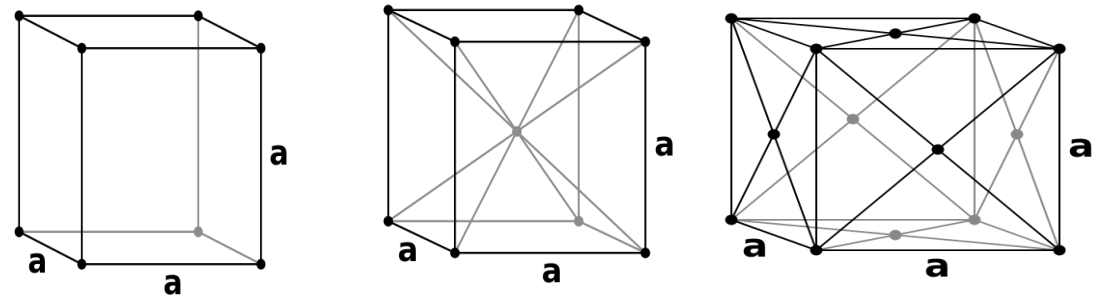
geçerlidir. “Kristallite Kanunu”na göre temel 7 birim hücrenin kendi aralarındaki kombinasyonları ile 243 birim hücre vardır.

Farklı birim hücrelerden oluşan kristal yapı çeşitlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Kübik
2. Hegzagonal (Altıgen)
3. Rombohedral
4. Tetragonal
5. Ortorombik
6. Monoklinik
7. Triklinik

2.1.2.1. Kübik kristal yapılar

Metallerin büyük çoğunluğu kübik kristal yapıya sahiptir. Kübik kristal sistemde kafes sistemleri kenarları eşit bir küp şeklindedir. Bu yapılarda atomlar 3 farklı şekilde dizilerek basit kübik, hacim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik yapılar meydana getirirler. Bu yapılar Şekil 2.3. a, b ve c’de gösterilmektedir.



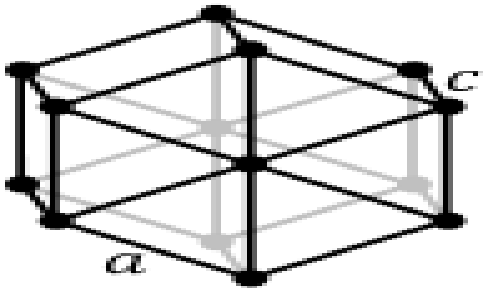
Şekil 2.3. a) Basit kübik kafes yapı **b)** Hacim merkezli kübik kafes yapı c) Yüzey merkezli kübik kafes [14]

Atomların küpün her bir köşesine yerleştiği yapılar basit kübik (Şekil 2.3. a) yapılardır ve birim hücre başına 1 atom düşmektedir.

Hacim merkezli kübik kafeste (Şekil 2.3. b), küpün her bir köşesinde ve ortasında birer atom bulunmaktadır. Oda sıcaklığında demir buna örnek olarak verilebilir. Hacim merkezli kübik kafesin birim hücresinde toplam 2 atom bulunmaktadır [14]. Yüzey merkezli kübik kafes sisteminde (Şekil 2.3. c) ise, atomlar küpün her bir köşesi ve yüzeyine yerleşmiş durumdadır. Yüzey merkezli kübik kafeslerde birim hücrede toplam 4 atom yer almaktadır [13].

2.1.2.2. Hegzagonal kristal yapılar

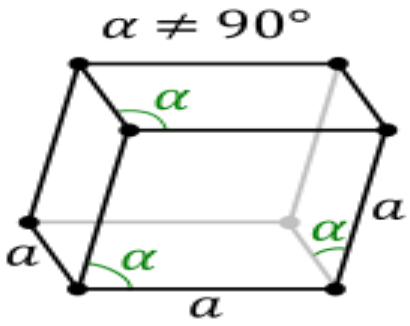
Hegzagonal (2 karşılıklı açısı 120°, diğer iki karşılıklı açısı 60°) kristal yapının üç adedinin sıkı bir şekilde yan yana gelmesi ile oluşur (Şekil 2.4). Hegzagonal kristal sisteminde basit hegzagonal ve hegzagonal sıkı paket olmak üzere iki çeşit yapı bulunmaktadır: Hegzagonal kristal kafesinde koordinasyon sayısı 12'dir [13].



Şekil 2.4. Hegzagonal kristal yapı [15]

2.1.2.3. Rombohedral kristal yapılar

Rombohedral kristal yapılarda hegzagonal yapılardan farklı olarak ek 2 kafes noktası yer almaktadır (Şekil 2.5). Bu nedenle hücre başına 3 kafes sistemi düşmektedir. Bu yapılar rombohedral (R) merkezli, koordinatları ($^{2}/_{3}$, $^{1}/_{3}$, $^{1}/_{3}$) ve ($^{1}/_{3}$, $^{2}/_{3}$, $^{2}/_{3}$) olan altıgen hücrelerdir. Altıgen kristal ailesindeki Bravais kafesleri aynı zamanda rombohedral eksenlerle de tanımlanabilir. Birim hücre, rhombohedrondur (rhombohedral kafes sisteminin adını alır). Bu, parametreler a = b = c olan bir birim hücredir; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$.

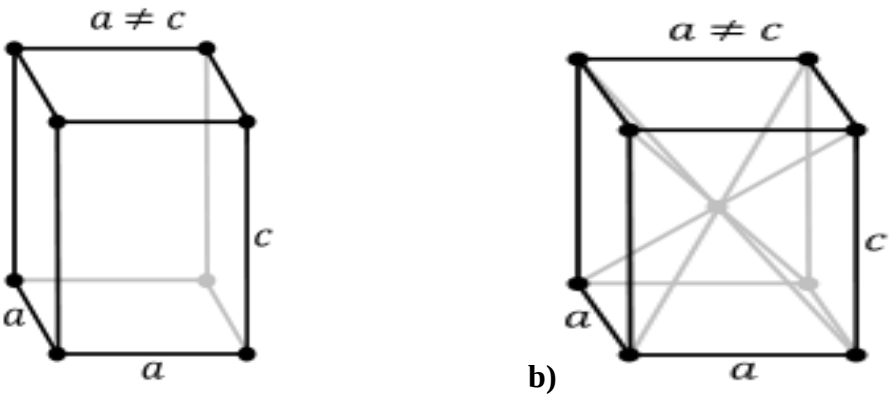


Şekil 2.5. Rombohedral kristal yapı [15]

Uygulamada, altıgen açıklama daha yaygın olarak kullanılır, çünkü iki 90 ° açıyla bir koordinat sistemiyle baş etmek daha kolaydır [16].

2.1.2.4. Tetragonal kristal yapılar

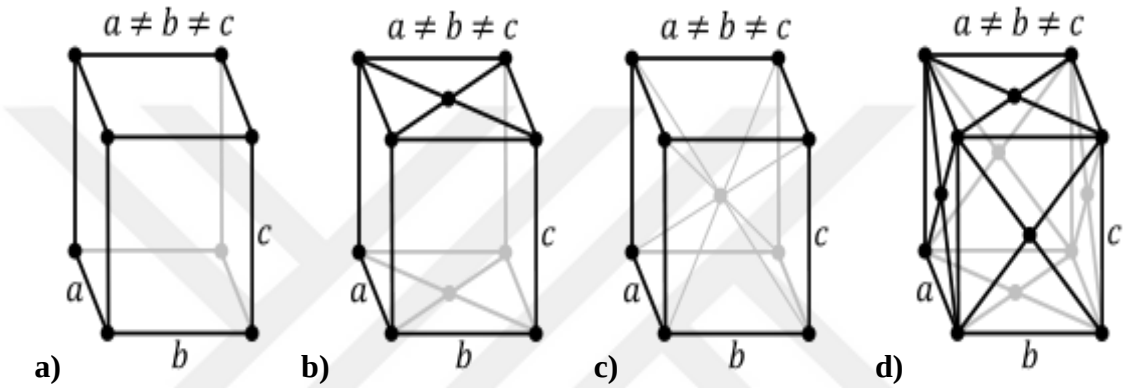
Tetragonal kristal kafesleri, küp bir kafesin kafes vektörlerinden birinde uzatılmasından kaynaklanır, böylece küp, kare bir tabana (a'ya göre) ve yüksekliğe (c'ye göre a'dan farklı olan) dikdörtgen bir prizma dönüşür [15].



Şekil 2.6. a) Basit tetragonal kristal yapı **b)** Hacim merkezli tetragonal kristal yapı

2.1.2.5. Ortorombik kristal yapılar

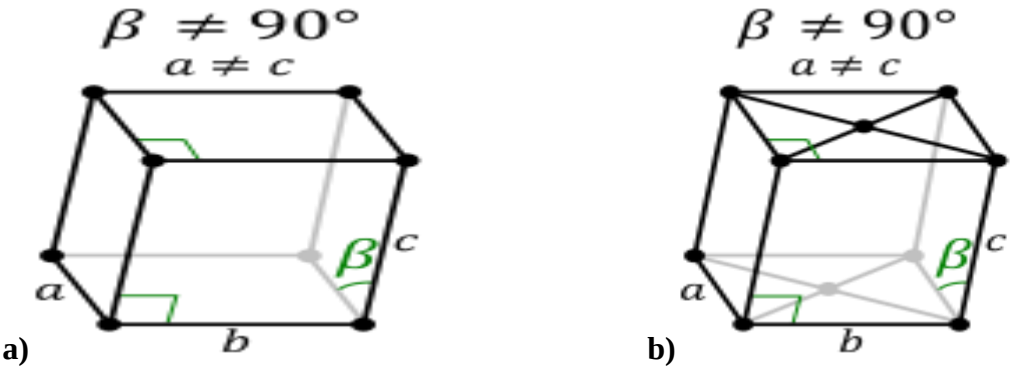
Ortorombik örgüler, kübik bir kafesin dikdörtgen çiftlerinden ikisine doğru iki farklı faktör ile uzatılmasıyla oluşur; dikdörtgen bir tabana (a, b) ve yüksekliğe (c) sahip bir dikdörtgen prizma, yani a, b ve c farklıdır. Her üç taban da 90° açılarda kesişir; bu nedenle üç kafes vektörü karşılıklı ortogonal kalır [17].



Şekil 2.7. a) Basit ortorombik kristal yapı **b)** Taban merkezli ortorombik kristal yapı **c)** Hacim merkezli ortorombik kristal yapı **d)**Yüzey merkezli ortorombik kristal yapı

2.1.2.6. Monoklinik kristal yapılar

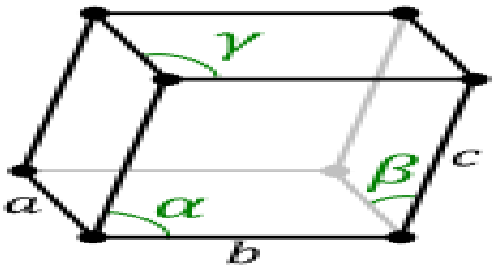
Monoklinik sistemde kristal, ortorombik sistemdeki gibi, eşit olmayan uzunluk vektörleri ile tanımlanır. Monoklinik sistemde, eğik bir eşkenar dörtgen prizma biçiminde bir birim hücreye neden olan ikinci bir kristal ekseni seçeneği vardır [17]. Ancak bu eksen ayarı çok nadiren kullanılır. Bunun nedeni, dikdörtgen iki boyutlu taban tabakalarının da eşkenar eksenlerle tanımlanabilmesidir. Basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik kafesler olmak üzere iki monoklinik Bravais kafesi bulunur.



Şekil 2.8 a) Basit monoklinik kristal yapı **b)** Taban merkezli Monoklinik kristal yapı

2.1.2.7. Triklinik kristal yapılar

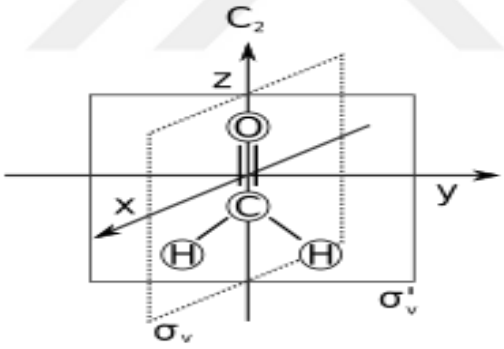
Triklinik sistemde, kristal farklı uzunluklu vektörlerle tanımlanır. Ayrıca α, β, γ açıları 90° ‘ den farklıdır.



Şekil 2.9. Triklinik kristal yapı

2.2. Simetri İşlemleri

Bir sistemin herhangi bir yoldan ilk görünümünden ayırt edilemeyen yani ona eşdeğer başka bir görünüme getirilmesine simetri işlemi denir. Simetri işlemi, bir nokta, bir doğru ya da bir düzleme göre yapılmaktadır. Simetri, bir noktaya göre yapılıyorsa simetri noktası, bir doğruya göre yapılıyorsa simetri ekseni, bir düzleme göre yapılıyorsa simetri düzlemi denilen bu geometrik konumlara simetri elemanı adı verilir. Herhangi bir geometrik şekli andıran bir cisim, bir molekül ya da bir kristalin bir ya da en çok beş olmak üzere birden fazla simetri elemanı bulunmaktadır. Farklı simgelerle gösterilen bu simetri elemanlarını özdeşlik elemanı (E), simetri merkezi (i), özel simetri ekseni (Cn), simetri düzlemi (σ) ve dönme-yansıma simetri ekseni (Sn) şeklinde sıralayabiliriz [18]. Simetri işlemleri kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrol etmek amacı ile kullanılmaktadır.



Şekil 2.10. Simetri İşlemleri

Moleküler simetri, moleküllerdeki simetriyi ve moleküllerin simetrilerine göre sınıflandırılmasını açıklar. Moleküler simetri çalışması için baskın çerçeve grup teorisidir. Simetri, Hückel yöntemi, ligant alan teorisi ve Woodward-Hoffmann kuralları gibi uygulamalarla moleküler orbitallerin çalışmasında faydalıdır. Daha

büyük ölçekte başka bir çerçeve, dökme malzemelerde kristalografik simetriyi tanımlamak için kristal sistemlerin kullanılmasıdır [19].

X-ışını kristalografisi ve çeşitli spektroskopi formları da dahil olmak üzere, moleküler simetrinin pratik değerlendirmesi için birçok teknik mevcuttur. Spektroskopik gösterim simetri hususlarına dayanır [20].

2.3. Kristal Doğrultuları ve Düzlemleri

2.3.1. Kristal Doğrultuları

Kristalografik doğrultular, bir kristalin düğümlerini (atomları, iyonları veya molekülleri) bağlayan kurgusal çizgilerdir. Benzer şekilde, kristalografik düzlemler, düğümleri birbirine bağlayan hayali düzlemlerdir. Bazı yönler ve düzlemler düğümlerin yoğunluğuna sahiptir.

Bir kristal yapının detaylarını tarif ederken, kübik yapının üst yüzü ya da sağ alt köşesinde sıralanan atomlar gibi tabirlerin pratik açıdan çok kullanışlı olmaması nedeniyle daha matematiksel bir yaklaşım kullanılmak tercih edilmektedir. 1839 yılında İngiliz mineral bilimci William Hallowes Miller tarafından geliştirilen bu yaklaşım iki temel kurala dayanmaktadır:

1. Kristal yapının koordinatlarını, yapının simetrisini esas alarak belirleniyor. Örnek olarak kübik yapıdan bahsederken kübün enini, boyunu ve derinliğini birer koordinat olarak alınır.
2. Kristal yapının gerçek boyutlarını da göz ardı edip, yapının boyutlarını atom konumlarını dikkate alarak ifade edilir [21].

2.3.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Birim hücrede belirli doğrultular özel bir öneme sahiptir. Metaller, yakın temas halindeki atomlar doğrultusunda şekil değiştirirler. Malzemenin özellikleri kristalde özelliğin ölçüldüğü doğrultuya bağlı olarak değişebilir. Doğrultular için Miller indisleri bu doğruları tanımlaması için kullanılan kısa gösterimlerdir.

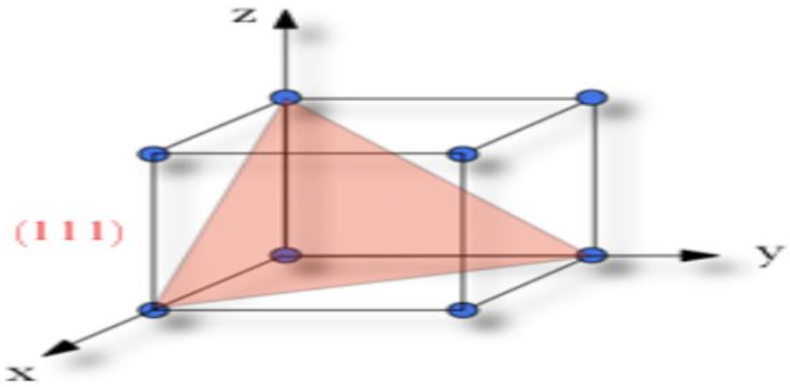
Doğrultuların Miller indisleri (yön işaretleri) şöyle bulunur;

1. Sağ el koordinat sistemi kullanılarak doğrultu üzerinde iki koordinat noktası belirlenir.

2. Uç noktanın koordinatlarından başlangıç noktasının koordinatları çıkarılır.

3. Elde edilen kesirler kaldırılır ve/veya azaltılarak tam sayıya çevrilir.

4. Numaralar köşeli paranteze alınır. Negatif işaret çıkarsa üzerine negatif işareti konur [22]. Şekil 2.11.'de kristal düzlemi gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Kristal Düzlemi[23]

Bir dizi kuralın uygulanması, Miller indislerinin (hkl) atanmasına yol açar. Kesişimleri nicelleştiren ve dolayısıyla düzlemi veya yüzeyi benzersiz şekilde tanımlamak için kullanılabilen bir dizi sayıdır.

2.4. X- Işınları

X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalara X-ışınları denilmektedir. X-ışınları sert ve yumuşak olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sert X-ışınları, dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olanlara denilmektedir. Yumuşak X-ışınları ise dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olanlardır. Kristalografide 0.5-2.5 Å (yumuşak), radyolojide 0.5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını parçacığı görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. Buradan anlaşılacağı üzere ışınların özelliklerini belirleyen iki temel nokta kısa dalga boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır [24].

X-ışını kristalografisi, bir kristalin atomik ve molekül yapısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir ve kristalin atomlar, birçok özel yönde kırılmış bir X-ışını ışını demetine neden olur. Bu kırılmış kirişlerin açılarını ve yoğunluklarını ölçerek bir kristalograf, kristal içindeki elektron yoğunluğunun üç boyutlu bir resmini üretebilir. Bu elektron yoğunluğundan, atomların kristal içindeki ortalama pozisyonlarının yanı sıra kimyasal bağları, bozuklukları ve çeşitli diğer bilgiler de belirlenebilir [25].

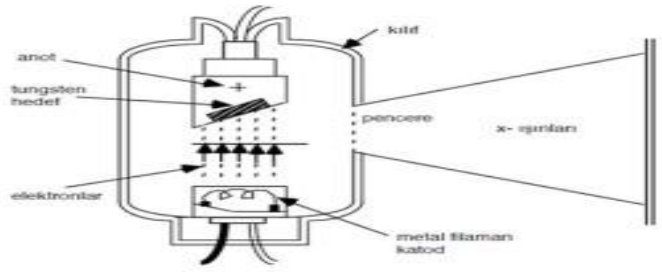
Birçok malzeme, tuzlar, metaller, mineraller, yarı iletkenler gibi çeşitli inorganik, organik ve biyolojik moleküller gibi kristaller oluşturabileceğinden, X-ışını kristalografisi birçok bilimsel alanın geliştirilmesinde temel bir unsurdur. İlk yıllarda bu yöntem, atomların büyüklüğünü, kimyasal bağların uzunluklarını ve çeşitlerini ve

çeşitli mineraller, özellikle mineraller ve alaşımlar arasındaki atomik ölçek farklarını belirlemiştir. Yöntem aynı zamanda vitaminler, ilaçlar, proteinler ve DNA gibi nükleik asitler gibi birçok biyolojik molekülün yapısını ve işlevini ortaya koydu. X-ışını kristalografisi, halen, yeni malzemelerin atomik yapısını ve diğer deneylerle benzer görünen ayırıcı materyalleri karakterize etmek için temel yöntemdir. X-ışını kristal yapıları aynı zamanda, bir malzemenin olağandışı elektronik veya elastik özelliklerini de hesaba katabilir, kimyasal etkileşimler ve süreçler üzerinde ışık tutabilir veya ilaçlara hastalıklara karşı tasarım yapmak için temel oluşturabilir [26].

2.4.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi

X-ışınları doğal ve yapay olarak iki şekilde üretilmektedir. Doğal X-ışınları, atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğu etrafında elektronların yakalanması, alfa bozunumu, beta bozunumu ve iç dönüşüm sonrasında elde edilir. Yapay X-ışınları ise, maddenin proton ve elektron parçacıkları veya iyon gibi parçacıklar ile etkileşmesi ile elde edilmektedir. Buna ek olarak, başka bir radyoaktif kaynaktan çıkan fotonların etkileşimi ile ortaya çıkmaktadır [27].

X-ışını tüpü temelde metal korunak, havası alınmış cam, anot ve katottan oluşan elektron iletimi sağlayan vakumlu bir diyottur.



Şekil 2.12. X-Işını Tüpü

X-ışını havası boşaltılmış bir tüp içinde ısıtılan katottan çıkan elektronların yüksek voltaj ile hızlandırılarak yüksek atom numaralı anot metaline çarptırılması sonucu oluşur. X-ışını tüpünün temel görevi hızlandırılan elektronların kinetik enerjisinin bir kısmını elektromanyetik enerji olan X-ışınına dönüştürmektir [28].

2.4.2. X-Işınlarının Soğurulması

X-ışını soğurulması ilki, metalin çekirdek elektronik durumlarından, uyarılan elektronik durumlara ve sürekliliğin geçişinin ölçümüdür. İkincisi, elektron salınımı eşiğinden daha büyük enerjilerdeki soğrulmasında ince yapıyı inceler. Bu iki yöntem tamamlayıcı yapısal bilgi verir. X-ışını soğrulması spektroskopisi, protein matrisi, su veya hava emiliminden etkilenmeden ilgilenilen öğenin yerel yapısını incelememizi sağlar. Bununla birlikte, metal-enzimlerin X-ışını spektroskopisi, numunedeki ilgi unsurunun küçük göreli konsantrasyonundan dolayı bir zorluk oluşturur [29].

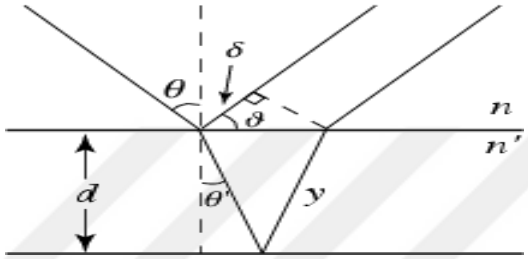
2.5. X Işını Kırınımı ve Bragg Yasası

Kırınım, kristal yapıların çoğu bilindiğinden, kristallerin mükemmelliği ve doğrultusunu öğrenmek amacı ile kullanılmaktadır. Ayrıca yeni modeller geliştirmeye yönelik çalışmalarda ve endüstriyel değere sahip polimerler, biyomoleküller gibi yapıların ve örgü sabitlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [30].

Kristal yapı tayini denince a,b, c, α, β, γ kristal parametreleri, kafes sabitleri ve kristal yapıda bulunan atom sayısı gibi özellikler akla gelir. Bunların dışında atomların bağ uzunlukları, düzlemleri ve yönelimleri tayin edilir [31].

X ışınları kırınımı analizi, monokromatik X-ışınları ve kristalli bir numunenin yapıcı girişimlerine dayanır. X-ışınları, bir katot ışın tüpü tarafından üretilir ve numuneye doğru yönlendirilir. Işınların örnekle etkileşimi, koşullar Bragg Yasasını karşıladığında yapıcı girişim üretir [32].

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı; n λ =2d sinθ şeklinde olur. Bu ilişkiye Bragg Kanunu denir. Burada; n tamsayı , λ dalga boyu, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, θ gelen ışınla düzlem arasındaki açıdır [33].

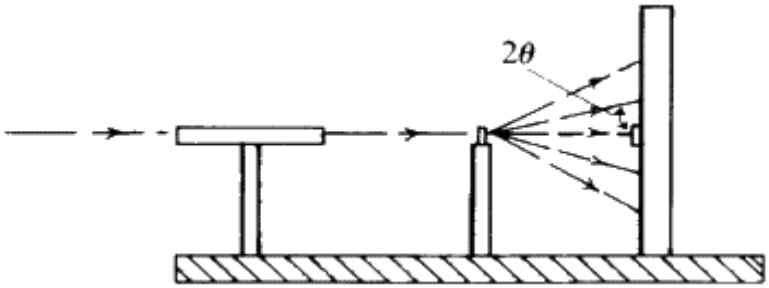


Şekil 2.13. Bragg Kırınım Şartı [34].

2.6. X Işını Kırınım Yöntemleri

2.6.1. Laue Yöntemi

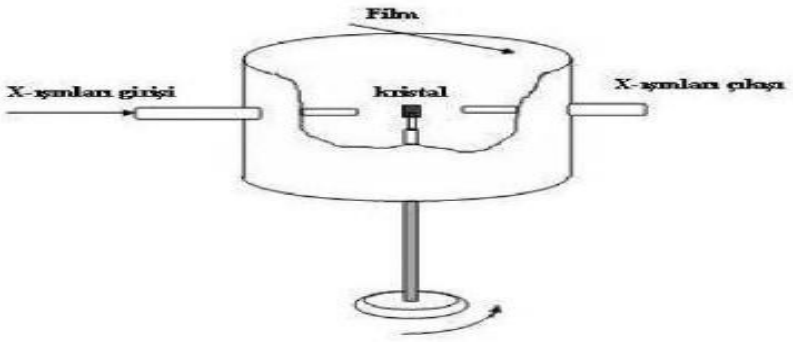
Laue yöntemi tek kristali simetrisini ve yönelimini tayin etmek için kullanılır. Sürekli spektruma sahip nötron veya X-ışını demeti, demete göre sabit bir yönelime sahip olacak şekilde tutturulan tek kristale gelir. Sürekli spektruma sahip gelen ışın demetinde bütün dalga boyları bulunduğundan, kristal aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışınla θ açısı yapan her düzlem takımı için (θ ve d Bragg yasasını sağlayacak şekilde) uygun bir dalga boyu seçer ve bu dalga boylu ışını kırınıma uğratır. Kırınıma uğrayan her demet film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur. Film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalga boyu ölçülmediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri tayin edilemez ancak bunların oranları elde edilir. Bu yüzden de birim hücrenin mutlak büyüklüğü değil şekli ve simetrisi belirlenir [35]. Deneysel düzenek Şekil 2.14'da şematik olarak çizilmiştir.



Şekil 2.14. Deneysel Düzenek

2.6.2. Döner Kristal Yöntemi

Döner kristal yöntemi, bir kristalin farklı düzlem takımlarına ait yansımalarını birbirinden ayırabilmesi özelliği ile tek kristallerin yapılarını incelemekte çok başarılıdır. Bu deneysel düzenek Şekil 2.15'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15. Döner Kristal Düzeneği [36]

Tek kristal, tek renkli x-ışını demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel olması sağlanır.

Kristal, yerleştirilen eksen etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yasası şartını sağlarlar. Işının üzerine düştüğü paralel düzlem takımı için Θ gelme açısı ve d uzaklığı bulunur. Dönme devam ederken, peş peşe gelen değişik düzlem takımları kırınım şartını ard arda sağlarlar. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden elde edilerek, birim hücredeki atomların konumları ve türleri ile birim hücrenin şekli ve örgü parametreleri belirlenir [37].

2.6.3. Toz Kristal Yöntemi

Toz kristal yönteminde, dönme ekseni üzerine ince toz haline getirilmiş ve silindir şeklindeki cam bir tüpün İçine konmuş örnek yerleştirilir. Tek renkli x-ışını demeti, dönme eksenine dik olacak şekilde, yeteri kadar ince bir demet halinde olması gerekmektedir. Kırınımın kaydedileceği fotoğraf filmi, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli bir silindirin iç yüzeyine konulur.

Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpün içinde rastgele yöneldiğinden, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli miktarda kristal tanesi elde edilir. Bu sebepten dolayı, uygun açılarda kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve Θ' nın her ikisi birden hesaplandığından düzlemler arası d uzaklığı bulunur.

Tüpün içindeki örnek, tüpün dönme ekseni etrafında döndürüldükçe, başka kristal taneleri de kırınım şartının sağlandığı yerlerden geçerler. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, değişik paralel düzlem takımlarının d uzaklıklarına bağlı kırınım çizgileri ortaya çıkar.

Kristal yapı türü önceden bilinirse, toz kristal yöntemi kullanılarak, kristal örgü sabitleri büyük bir hassasiyetle bulunur [37].

2.7. Kristal Yapı Çözümü

Periyodik atom yapısına sahip bir kristal, atomlar arası mesafelerin sıralı dalga boyları için doğal, çok simetrik üç boyutlu bir kırınım ızgarasını temsil eder. Kristal yapı analizi bir taraftan simetri teorileri (uzay grupları) ve diğerinde radyasyonun katılarla (kırınım) etkileşimi üzerine kuruludur. Yaygın bilgisayar hesaplamaları yardımıyla difraksiyon teknikleri, kristalin malzemelerin atomik düzenlemelerine yol açar. Soruna bağlı olarak, bir kristalde elektron yoğunluğu, elektrostatik potansiyel yoğunluğu ve nükleer yoğunluğu (ayrıca manyetik spin yoğunluğu) dağılımı sağlayan X-ışınları, elektronlar veya nötronlar kullanılır.

Kristallerdeki atomların olası bütün düzenlemeleri, 230 çeşit uzay gruplarının, 1890'da kristalograf E.S. Fedorov ve matematikçi A. Schoenflies tarafından türetilmiştir. Kristallerin X-ışını kırınımı, 1912'de fizikçiler M. Von Laue, W. Friedrich ve P. Knipping tarafından keşfedildi. 1913-1914'te W.H. Bragg ve W.L. Bragg önce daha önce W. Barlow tarafından öngörülen NaCl, Cu, Elmas vb. tek kristallerinin yapılarının deneysel teyidine X-ışını kırınımı uyguladı.

Bir kristal ya da mineralin yapısal analizinin gücü ve doğruluğu numunenin kalitesine, radyasyon kaynağına, cihaza ve teknikler gibi birçok faktöre bağlıdır. Yapısal bir çalışmanın ilk problemi, kristalin simetrisinin ve kafes parametrelerinin belirlenmesidir. Sonraki adım, bir atomik modelden türetilmiştir. Yapı, daha sonra kırınım verileri, arasındaki etkileşimin daha ince etkileri dikkate alınarak hesaplanır. Son aşamada geometrik modelin yorumlanması, atomlar arası mesafenin hesaplanması, termal hareketli elipsoidlerinin uzaklıkları, valans açısı, ebatları ve

yönelimleri ve son olarak, bir ekran veya bir çizici üzerinde görünür yapı modelleri üretmektir [38].

2.7.1. Faz Sorunu

Kristal yapı analizi kristalin kırınım verilerini kullanarak birim hücredeki atomların kesirsel koordinatlarını elde etmeyi amaçlar. X-ışını kırınımı şiddetleri kristalden saçılan toplam genliğin karesini yani yapı çarpanı büyüklüğünün karesini verir. Fakat X-ışınları arasındaki faz farkları deneysel olarak ölçülemez. Eğer birim hücredeki elektron yoğunluk dağılımı biliniyorsa yapı çarpanları hesaplanabilir veya yapı çarpanları ve fazlar biliniyorsa elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Fazlar ve genlikler arasında bir ilişki kurabilmek için elektron yoğunluğunun iki önemli özelliği kullanılabilir bunlar;

- Elektron yoğunluğu her yerde gerçek, pozitif ve süreklidir.
- Elektron yoğunluğu temsil ettiği atomların şekillerine benzer bir şekilde küresel simetrik bir dağılıma sahiptir.

Deneyler, faz bilgilerini içermeksizin, kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddet verileri hakkında bilgi verir [39]. Kristal yapının belirlenmesi faz probleminin çözülmesine bağlıdır. Ortaya çıkan faz probleminin çözümü için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. En çok kullanılanları ise Patterson yöntemi ve direkt yöntemdir. Faz bilgisi elde edilirse atomların konumları, dolayısıyla elektron yoğunlukları bulunarak, kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları belirlenir [40].

2.7.1.1. Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktör fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adıyla anılan bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu

yöntemde atom koordinatlarını elde edememekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir [41].

Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın, Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijinine olan uzaklığına karşılık gelir. Eğer molekül içinde ağır bir atom veya atomlar var ise, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olur. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine ağır atom yöntemi denir. Patterson uzayında ağır atom tepeleri 32 kendilerini açık bir şekilde gösterirler [42].

Patterson işlevi şu şekilde tanımlanır.

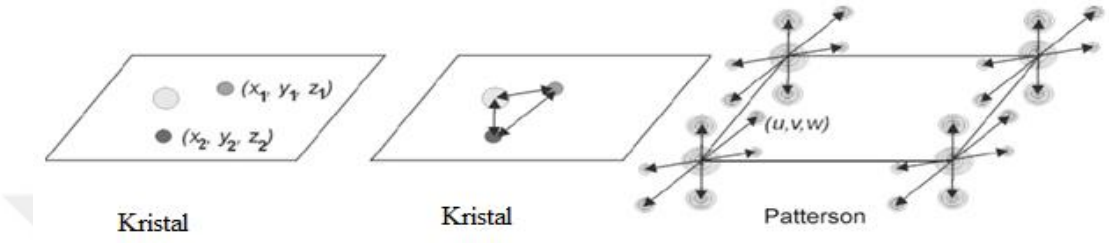
$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{\substack{hkl \\ -\infty}}^{+\infty} |F(hkl)| \, . \, e^{-2\pi i[hx+ky+lz-\phi(hkl)]} \tag{2.1}$$

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{\substack{hkl \\ -\infty}}^{+\infty} |F(hkl)|^2 \, . \cos 2\pi \, [hu + kv + lw] \tag{2.2}$$

$$|F(hkl)|^2 = \frac{I(hkl)}{K.A.L.p} \tag{2.3}$$

Patterson İşlevinin maksimum değeri tarafından sağlanan bilgiler, yapıdaki her bir çift atom arasındaki konum vektörlerinin (göreceli konumları) bir haritasına karşılık gelir. Fonksiyonun bu maksimumdaki değeri, örtük atom sayılarının çarpımı ile orantılıdır. Bu, "ağır" atomlar, yani çok sayıda elektron içeren atomlar arasındaki vektörleri saptamak için net bir avantaj sağlar [43].

Kristal alanı (atomların olduğu yerde), x, y, z koordinatlarıyla verilen birim hücrenin her noktasındaki ρ fonksiyonunun değeri ile tanımlanır. Patterson alanı da, (x_1, y_1, z_1) ve (x_2, y_2, z_2) 'de bulunan kristaldeki herhangi bir çift atomun gösterileceği genel koordinatlar u, v, w ile tanımlanır. Patterson haritasında en fazla koordinat ile şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 2.16. Patterson Koordinatları

Patterson Fonksiyonunun simetrisi (Patterson alanının simetrisi), elektron yoğunluk fonksiyonundan (kristal) daha yüksektir, böylece kristal simetri 230 alan grubundan biri tarafından temsil edilebiliyorsa, karşılık gelen Patterson simetri sadece 24 boşluk grubu ile temsil edilebilirler. Bu sadeleştirme, ρ(xyz)'deki (denklem 2.1) yapı faktörleri (amplitüdler ve fazlar) P(uvw) (denklem 2.2) fonksiyonunda sadece kare amplitütlerle değiştirildiğinde oluşan bilgi kaybına bağlıdır. Böylece, <u,v,w> koordinatlarının her hangi bir maksimum değeri daima <-u,-v,-w> de eşdeğer olacaktır. Bu nedenle, Patterson Fonksiyonunun simetriği, her simetri operatörünün çevrilebilir bölümünü kaldırarak ve simetri merkezi ekleyerek (eğer daha önce mevcut değilse) kristal simetrisinden kolayca türetilebilir.

Ayrıca, Patterson'un N puanlı haritası, merkez (orijin) zirve ve herhangi bir örtüşme hariç olmak üzere, N(N-1) pik değerine sahip olacaktır. Patterson işlevindeki pik pozisyonları atomlar arası uzaklık vektörleridir ve tepe yükseklikleri ilgili atomlardaki elektron sayısının çarpımı ile orantılıdır. Çünkü i ve j atomları arasındaki her vektör

için aynı uzunluğa (atom j ve i arasında) karşıt yöne bağlı bir vektör vardır, Patterson işlevi daima merkezsiz simetriye sahiptir [44].

2.7.1.2. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen şiddet verilerinden doğrudan yapı faktörlerinin ϕ_{hkl} fazını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Bu yöntemde öncelikle güçlü yansımaların yapı çarpanları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa sonuca o kadar kolay ulaşılır. Daha sonra birkaç uygun yansıma seçilerek bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta elde edilen faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanabilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden bağımsız niceliklerdir. X-ışını kırınımında bu iki niceliği ilişkilendirmek mümkündür. Bunun için elektron yoğunluğu fonksiyonunun iki önemli özelliği göz önüne alınmalıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu her yerde pozitiftir ve atomların çevresinde yaklaşık küresel simetriğe sahiptir [45].

2.7.2. Normalize ve Birimsel Yapı Faktörleri

Bir dizi yapısal faktör, birim hücre içeriğinden bağımsızsa manipüle edilmesi daha kolay olacaktır. Ayrıca, eğer kristaller nokta atomlardan oluşuyorsa, matematiksel tedaviyi daha basit hale getirebiliriz. Böylece üniter yapı faktörü ve normalleştirilmiş yapı faktörü ortaya çıkmıştır. Birimsel yapı faktörü şu şekilde tanımlanır:

$$U(\mathbf{h}) = F(\mathbf{h}) \Big/ \sum_{j=1}^{N} f_j = \sum_{j=1}^{N} n_j \exp(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \tag{2.4}$$

$n_j = f_j \Big/ \sum_{j=1}^{N} f_j$ üniter saçılma faktörü tatmin edici olduğunda $\sum_{j=1}^{N} n_j = 1$ olur [46]. Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşır ve Z, F =

(000) atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği Z'den büyük olamaz.

2.8. Kristal Yapı Arıtımı

Kristali oluşturan tüm atomların konumlarını yaklaşık olarak belirleme işlemi olan yapı çözümünden sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi için yapılan işleme arıtım işlemi denir. Bu işlem ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır.

Faz belirlemede olduğu gibi, arıtım işleminde de pek çok farklı yöntem kullanılır. En yaygın kullanılanları ise fark Fourier sentezi ve en küçük kareler yöntemidir.

2.8.1. Fark Fouirer Yöntemi

X-ışını kristalografisinde en büyük problem, fazları doğrudan ölçemediğimizdir. Tek bir kırınım deneyi, yalnızca yapı faktörü büyüklükleri |F(h)| 'yi hesaplayabildiğimiz kırılma yoğunluklarını verir, ancak evrelerini değil. Yapı faktörü büyüklüklerini karekköküne koymak da uygundur. Elde edilen haritaya Patterson fonksiyonu, P(x) denir. Fourier dönüşümü şu şekilde ifade edilebilir:

$$P(x)=1/V\sum_h|F(h)|^2\exp(-2\pi ih.x)=1/V\sum_hF(h)F(-h)\exp(-2\pi ih.x) \quad (2.5)$$

Konvolüsyon teoremi, bir ürünün Fourier dönüşümünün orijinal fonksiyonların Fourier tranformlarının konvolüsyonuna eşit olduğuna işaret eder. |F(h)| nin Fourier dönüşümü |P(x)| ve |F(-h)| nin Fourier dönüşümü |P(-x), P(x) P(x) ve P(-x)| konvolüsyonu olmalı:

$$P(x)=\int_y \rho(y)\rho(x+y)dy \quad (2.6)$$

Dolayısıyla P(x) her iki P(y) geniş ve P(x + y) her y için büyük, diğer bir deyişle x bir atomlar arası vektör olduğunda her yerde büyük olmalıdır.

Yukarıdaki formüllerde yapı faktörü uygulamasının iki kopyası vardır. İlk işaretli iki atomdan kaynaklanan Patterson'u, ikincisi ise elektron yoğunluğunu gösterir [47].

2.8.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Fiziksel bir büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise ölçülen bu büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yaparak hatalar en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine "En Küçük Kareler Yöntemi" denir. Bu yöntemin amacı, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasını sağlamaktır. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin ölçülen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır.

Arıtımı sonlandırmak için, arıtım sürecinden sonra yeni parametrelerle her arıtım sonunda istenilen sonuca ne ölçüde yaklaştığını anlamamıza yardımcı olan bazı kriterleri dikkate almamız gerekir [48].

2.9. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Bir kristal yapı uygun model ile çözüldükten sonra parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek işleme tabi tutulur. Arıtım sürecinden sonra gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır. Bunlar;

1. Bu kriterler arasında en önemlisi, her arıtım döngüsünde, sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan R güvenirlik çarpanıdır. Yapı tayininin doğruluğunun bir göstergesi olan R, ölçülen yapı faktörü ve hesaplanan yapı faktörleri genliklerinin farklarını içerdiği, yapı tayininin güvenilirlik parametresidir. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. R‟nin değerinin 0.07‟den ve atomların konumlarındaki standart sapmaların 0.001‟den küçük olması gerekmektedir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur. Mümkün olan minimum değer, deneysel gözlemler ile modelden tahmin edilen yapı faktörleri arasında mükemmel bir uyum olduğunu gösteren sıfırdır.

2. Çözülen yapının doğruluğunu gösteren diğer bir faktör ise ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Bu faktör ile hatalı yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece mutlak yapıya daha çok yaklaşılması amaçlanır. En küçük 41 kareler yönteminde R'nin değeri hesaplandığı gibi, standart sapmalara bağlı ağırlık fonksiyonları kullanılarak R türetilir.

Bu kriterlerden başka yapı çözümü sonunda Fark Fourier haritasında deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın teorik olarak 0 (sıfır) olması istenmektedir. Fakat; deneysel verilerden elde edilen değer hiçbir zaman sıfır olamaz. Sıfıra en yakın değer bulunmaya çalışılır. Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerde oluşur. Piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar bize oluşturabileceğimiz bir molekül taslağı sunar. X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok atomlara, dolayısıyla atom numarası daha büyük atomlara karşılık gelir. Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında 0.01Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçiminde çözüldüğünün göstergesidir [49].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristal Yapı Analizi

Kristal yapı analizi iki ana başlık altında verilebilir. Birincisi kristal yapının çözümü, ikinci ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı için çeşitli bilgisayar programlama dillerinde yazılmış olan programlar kullanılır. Bunlardan en yaygın olanları SHELXS-97(versiyon 2008) ve SHELXL-2014 dir. SHELXL kristal yapıların geçerliliğinin onaylanması ve arşivlenmesi için CIF (Kristalografik Bilgi Çerçevesi) formatının geliştirilmesi ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle CIF kristalografik verilerin depolanması ve arşivlenmesi standart hale gelmiştir. Ayrıca, SHELXL ile daha fazla rafine etmek için gerekli olan .hkl ve .ins dosyalarını ayıklamak için kullanılabilir. Bu programlar kristal yapının çözümünde ve yapı analizinde bazı kristalografik yöntemlerden yola çıkarak, kristal yapının çözümü ve arıtımı yapılır.

3.1.1. SHELXS-97(versiyon 2008) ile Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapının çözümü sırasında kullanılan SHELXS-97(versiyon 2008) program parçası, birim hücresinde maksimum 200 atom bulunduran yapılar için kullanılmaktadır [50]. SHELXS-97(versiyon 2008) yapı çözümünün temelini "Doğrudan Yöntemler" ve "Patterson Tekniği" oluşturur. Patterson Tekniği genel olarak içerisinde en az bir ağır atom bulunduran yapıların kullanımı için uygundur. SHELXS-97(versiyon 2008) programının çalıştırılması için, dosya ismi uzantısı INS olan bir metin dosyası ile içeriği aşağıda verilmiş olan HKL uzantılı dosyaya ihtiyaç vardır. SHELXS-97(versiyon 2008) programının çalıştırılması için komut satırına 'SHELXS dosyaismi' yazılıp klavye üzerindeki ENTER veya RETURN tuşuna basılır.

Bu komut, “dosyaismi.HKL” dosyasındaki yansıma verilerinden faydalanarak, “dosyaismi.INS” dosyasında bulunan kristal datalar ve komutlar doğrultusunda kristal yapı çözümünü yapmaktadır [50].

3.1.1.1. “Dosyaismi.HKL” Dosyası ve İçeriği

Kristal yapı analizinde yapı çözümünden önce, tek kristal difraktometresinden toplanan yansıma verilerinin bulunduğu “dosyaismi.HKL” dosyası içerisindedir.
Bu dosya içerisinde, sırasıyla h, k ve l indisleri, bu indisler tarafından ifade edilen ters örgü noktasından gelen yansıma şiddeti (F) ve bu yansıma şiddetinin standart sapması (σ(F)) yer almaktadır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. “dosyaismi.HKL” Örnek Dosya İçeriği

h	K	L	F	σ F
-1	0	0	4843,12	23,05
1	0	0	4372,20	23,36
-2	0	0	801,44	7,70
2	0	0	732,36	8,24
-3	0	0	3698,29	13,61
3	0	0	3894,98	2,70
4	0	0	1068,41	7,08

Bu dosya içeriğinde yer alan şiddet verileri ve standart sapmaları ham verilerdir. Kristal yapı çözümünde ve arıtımında bu veriler üzerinde çeşitli düzenlemeler yapılması gerekmektedir [50].

3.1.1.2. “Dosyaismi.INS” Dosyası ve İçeriği

SHELXS-97(versiyon 2008) ile yapı çözümü ve SHELXL-2014 ile yapı arıtımı sırasında kullanılan “dosyaismi.INS” dosyası içerisinde yapı çözümü ve arıtımı için gerekli olan değişik komutlar yer almaktadır. SHELXS-97(versiyon 2008) ile kristal yapı çözümü sırasında kullanılan ve “dosyaismi.INS” dosyası içerisinde bulunan komutlar şu şekildedir;

*TITL [Başlık]: Başlık vermek için veya açıklayıcı bilgi yazmak için kullanılır. En fazla 76 karakter uzunlukta olabilir.

*CELL [λ a b c α β γ]: X-ışını kırınım deneylerinde kullanılan ışığın dalga boyunu ve birim hücre parametrelerini tanımlamak için kullanılır. Tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α, β ve γ) bilgileri bulunur. Örneğin incelediğimiz kristal için, a= 6.3334(9) Å, b= 6.9914(10) Å , c= 8.9901(12) Å, α= 78.127^0, β= 86.853^0, γ= 67.307^0’dir

*ZERR [z σaσbσc σα σβ σγ]: Sırasıyla, birim hücre içerisindeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları hesaplanır.

*LATT [N]: Belirtilen bir N sabiti ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını göstermekte yararlanılır. N in aldığı değerler ve anlamları aşağıdaki gibidir.

N= 1 için Basit Yapı (P tipi)

N= 2 için Hacim Merkezli Yapı (I Tipi)

N= 3 için Rombohedral Yapı

N= 4 için Yüzey Merkezli Yapı (F tipi)

N = 5 için A Yüzey Merkezli Yapı

N = 6 için B Yüzey Merkezli Yapı

N = 7 için C Yüzey Merkezli Yapı

Merkezi simetrik yapılar için, N pozitif, merkezi simetrik olmayan yapılar içinde N negatif değerini almaktadır.

*SYMM [Simetri Operatörleri]: Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek için kullanılır. Her kristalin sahip olduğu, X,Y,Z simetri değerleri buraya yazılmaz. Bu değerler Uluslararası Kristalografi Tablosunda verilmektedir.

*SFAC [Elementler]: Kristal yapı içerisinde bulunan atomların çeşitleri belirtilir. SFAC karakteri organik yapılar C ve H olmalıdır.

*UNIT [Sayılar]: SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede bulundukları sayı (yani Z değeri ile) ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.

*WGHT : Arıtımda kullanılacak ağırlık fonksiyonunun tanımlandığı komut satırıdır.

*ACTA : CIF (Crystallographic Information File) dosyasının oluşturulmasını sağlayan komuttur.

*PATT: Yapı çözümünde kullanılmakta olan Patterson metodunu (ağır atomlar için kullanılan) uygulamaktadır.

*HFIX, AFIX : Hidrojen atomlarının geometrik olarak yerleştirilmesini sağlayan komuttur.

*HKLF [4 veya 3]: X-Işınları tek kristal difraktometresinden elde edilen yansıma şiddetinin F^2 veya F olarak seçilmesini sağlar. F^2, yansıma şiddetinin karesidir ve "HKLF 4" komutu ile ifade edilir. F ise, yansıma şiddeti değerinin kendisidir ve bazen – (negatif) değer alabilir, "HKLF 3" komutu ile ifade edilir.

*END: Komutlardan oluşan kısmın sona erdiğini ifade eder [51].

Çizelge 3.2. SHELXS öncesi, "dosyaismi.INS" içeriği

```
TITL  EDA1
CELL  0.71073  6.3334  6.9914  8.9901  78.127  86.853  67.307
ZERR  1.00 0.0009 0.0010 0.0012 0.011 0.011 0.010
LATT 1
SFAC  C H  Cl Cu N
UNIT   8 10 4  1  8
TEMP -50
FVAR 1.35278
HKLF 4
END
```

Çizelge 3.2'deki komutlardan oluşan "dosyaismi.INS" dosyası, içerisinde "dosyaismi.HKL" , SHELXS.EXE ve SHELXL.EXE dosyaları da bulunan bir dizin

içerisinde ‘SHELXS.*dosyaismi*’ satırı komut olarak yazılarak yapı çözme programı ENTER veya RETURN tuşuna basılarak başlatılır. Bu komut çalıştırıldıktan sonra, içerikleri aşağıda ayrıntılı olarak verilen “dosyaismi.RES” ve “dosyaismi.LST” dosyaları çıktı olarak alınır. Elde edilen bu dosyalardan “dosyaismi.RES ” dosyasında, komutların yanı sıra, sırasıyla, atom cinsi, SFAC sıra numarası, x, y ve z koordinatları, konum işgal parametresi (sof) ve U11, U22, U33, U23, U13 ve U12 atomik ısısal koordinat değerleri yer almaktadır (Çizelge 3.3) . SHELXS komutu sonrası oluşan bir diğer dosya olan “dosyaismi.LST” dosyasında ise, birim hücre parametreleri, atomların x,y ve z koordinatları, bağ açıları, bağ uzunlukları ve programın her basamağında yapılan işlemler ve bu işlemler sonucu elde edilen verileri içermektedir.

Çizelge 3.3. SHELXS-97(versiyon 2008) Sonrası “dosyaismi.RES” İçeriği

```
TITL  ORNEK
CELL  0.71073 6.3334 6.9914  8.9901  78.127 86.853 67.307
ZERR  1.00  0.0009  0.0010  0.0012  0.011  0.011  0.010
LATT  1
SFAC  C H  Cl  Cu N
UNIT   8 10 4   1    8
TEMP -50
L.S. 6
BOND$H
FMAP 2
PLAN 3
WGHT   0.035300  0.068900
FVAR    1.35278
CU1  4   0.500000   0.500000   0.500000   10.50000   0.03109   0.02853
      0.02487  -0.01405   0.00667  -0.01630
CL2  3   0.163927   0.762944   0.405611   11.00000   0.03516   0.03764
      0.03416  -0.01290   0.00438  -0.01336
CL1  3   0.203833   0.389783   0.754303   11.00000   0.04915   0.03926
      0.04116  -0.01699   0.00957  -0.03052
N1   5   0.454352   0.613321   0.690513   11.00000   0.03162   0.02960
      0.02566  -0.01299   0.00578  -0.01603
N2   5   0.482985   0.849411   0.838675   11.00000   0.03105   0.02960
      0.02873  -0.01330   0.00485  -0.01509
N4   5   0.689924   0.796900   0.624237   11.00000   0.04559   0.04646
```

```
      0.03783   -0.02195    0.01843   -0.03058
H3A   2    0.333768    0.991117    1.063942    11.00000   -1.20000
H3B   2    0.173514    0.882428    1.115031    11.00000   -1.20000
AFIX  93
HKLF 4
REM  shelxt_a.res in P-1
REM R1 =  0.0243 for    1346 Fo > 4sig(Fo)  and  0.0257 for all    1407 data
REM     97 parameters refined using      0 restraints
END
```

Çizelge 3.3. (Devam) SHELXS-97(versiyon 2008) Sonrası "dosyaismi.RES" İçeriği

İlk basamak olan SHELXS programının çalıştırılmasından sonra elde edilen dosyalardaki değerler kullanılarak, artık yapı arıtımına geçilmelidir [50].

3.1.2. SHELXL-2014 ile Kristal Yapı Arıtımı

Doğrudan yöntemler, bazı faz bağıntıları ile matematiksel yollarla, ϕ_{hkl} fazlarını hesaplamaya çalışır. Bu yöntemde, öncelikle güçlü yansımaların, yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir.

Bu bağıntıların sayısının fazlalığı, sonuca ulaşmada kolaylık sağlar. Daha sonraki basamakta, uygun yansımalar seçilerek, bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta, elde edilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Başlangıç yansımalarının sayısı artırılarak çok sayıda faz kümesi elde edilebilir [52].

Kristal yapı çözüldükten sonra, "dosyaismi.RES" ve "dosyaismi.LST" dosyaları ve içeriklerinden faydalanılarak kristal yapı arıtımına geçilir. SHELXL-2014 alt programı çalıştırılmadan önce, "dosyaismi.RES" dosyasının içerisindeki atomlar ve ilgili değerleri kullanılarak "dosyaismi1.INS" gibi yeni bir dosya oluşturulur. SHELXS-2014 'de kullanılan komutlara ek olarak aşağıda detayları verilen bazı komutlar ile birlikte SHELXL-2014 ile kristal yapı arıtımına geçilir. Kristal yapı arıtımı sadece bir

basamaktan oluşmaz. Her basamaktan sonra elde edilen veriler değerlendirilerek arıtma işlemi sona yaklaştırılır ve istenilen durumda da sonlandırılır. SHELXL-2014 'de kullanılan komutlar aşağıda verilmiştir. Bu komutlardan bazıları SHELXS-2014'de verildiği için geriye kalan komutlar ifade edilecektir [52].

*L.S. [N]: En küçük kareler yöntemi ile kristal yapı en uygun hale getirilir. En küçük kareler yönteminde önerilen yapı ile, deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları karşılaştırılarak uygun yapı bulunmaya çalışılır. Bu komut, en küçük kareler yöntemindeki işlem sayısını ifade etmektedir.

*PLAN [N]: Bu komut, her basamak sonrası, elektron yoğunluklarına göre bir liste hazırlanmasını sağlar. Bu yöntemle, daha önceki basamaklarda belirlenemeyen atomlar belirlenebilir. Elektron yoğunlukları Fourier metodu ile belirlenir. N sayısı, belirlenmiş olan elektron yoğunluklarının kaç tanesinin listeleneceğini Belirtir.

*FMAP [N]: Bu komut sayesinde Fourier metodu uygulanır.
*OMIT [S]: Verilen bir s katsayısı ile F > s σ(F) şartını sağlayan yansımaların kullanılmasını sağlayan komuttur.
*INIT: Bu aşama kendiliğinden var olan faz setlerini beslemek içindir. Programa INIT komutu girilmezse kendi faz kümelerini oluşturur.
*PHAN: Kaç tane faz seçileceğini gösterir. 10 döngü sonucunda seçtiği fazları arıtıp en uygun değerleri buluyor.
*MORE: Yazıcı çıktısının miktarını belirler.
*TIME: Saniyelerle ölçüm yapar

SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımında, yukarıda belirtilen komutların yanı sıra, bazı özel komutlarda bulunmaktadır. SHELXL-2014 ile kristal yapı arıtımında, her basamak sonrası fiziksel anlamları olan bazı sayısal değerler kontrol edilmeli ve uygun değerler elde edildiğinde ise yapı arıtımı bitirilmelidir. Bu değerler ve kısaca fiziksel anlamları aşağıda belirtilmiştir [52].

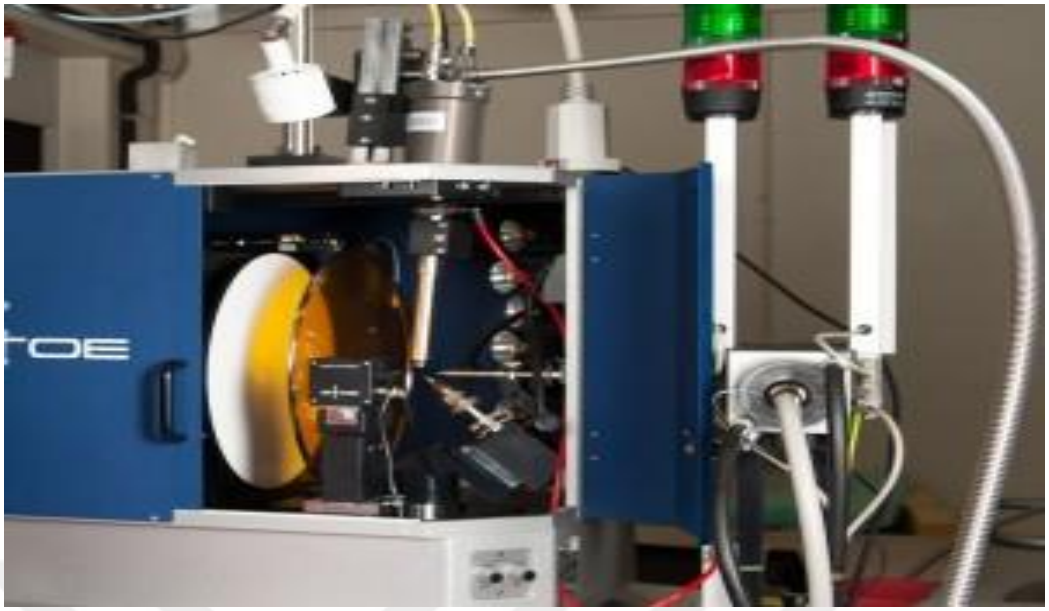
3.1.3. Residüel İndeksler ve Uygunluk Değeri (R, wR ve GOOF)

R ve wR en önemli istatistiksel değerlerdendir. Bu değerler, kristal yapı arıtımı sonrası elde edilen yapının, deneysel olarak X-Işını kırınım şiddet verileri ile elde edilen ve elektron yoğunluğu ile belirlenen yapıya olan uygunluğunu gösterirler. Bu değerlerin ideal olarak 0,0' a eşit olmalıdır. Fakat hiçbir zaman sıfır olamaz. Uluslararası ve kristalografi konulu bilimsel dergilerde, bu değerlerin kabul edilebilirlik değeri maksimum 10,0 dır. GOOF değeri, İngilizceden "Uygunluk Kalitesi" olarak çevrilebilir. Kristal yapı arıtımı sırasında çalışılan her basamak sonrasında, elde edilen yapının deneysel olarak bulunan elektron yoğunluğu ile olan uyumunu belirten başka bir değerdir. GOOF değeri 1,0 değerine yakın olmalıdır [52]. Bizim çalışmamızda bu değer 1,193 'tür.

3.1.4. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri

Kristal yapı arıtımında her basamak sonrasında, "dosyaismi.RES" dosyası içerisinde, Q ile gösterilen ve elektron yoğunlukları verilen potansiyel atomların bir listesi yer almaktadır. Bu listede bulunan elektron yoğunluk değerleri 0,9 ve çok yakın olmalıdır. Bu değer, elektron yoğunluğunu verdiği için, bu değerin yüksek çıkması demek, H (hidrojen) atomu dışında tanımlanmamış başka bir atomu simgelemektedir. Her atomun bulunduğu çevreye bağlı olarak, ısıdan dolayı titreşmektedir. Kristal yapı arıtımı sırasında, özellikle yakın atom numarasına sahip atomlar, yapıda yanlış yerleştirilmiş ise, o atomun ısısal titreşimi diğerlerine göre çok farklı olabilir [52]. Bu değerler, kristal yapı arıtımında her basamaktan sonra kontrol edilmelidir. Uygun veriler elde edildiğinde kristal yapı arıtımına son verilebilir.

Tez çalışmamızdaki numuneye ait datalar Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan STOE IPDS-II marka tek kristal X-ışını difraktometresinde toplatılmıştır. Bu difraktometre Şekil 3.1.'de verilmektedir.



Şekil 3.1. STOE IPDS-II Tek Kristal X-ışını Difraktometresi

3.2. Kızılötesi Spektroskopisi (Infrared Spectroscopy(IR))

Kızılötesi spektroskopi (IR spektroskopi veya titreşim spektroskopisi) kızılötesi radyasyonun madde ile etkileşimini içerir. IR spektroskopisi, fizikçilerim, kimyagerlerin, biyologların ve biyokimyacıların kullandıkları bir yöntemdir. Çoğunlukla emme spektroskopisine dayanan bir dizi tekniği kapsar. Tüm spektroskopik tekniklerdeki gibi, kimyasalları tanımlamak ve incelemek için kullanılabilir. Numuneler katı, sıvı veya gaz olabilir. Kızılötesi spektroskopisinin metodu veya tekniği, kızılötesi spektrumu üretmek için kızılötesi spektrometre (veya spektrofotometre) adı verilen bir aletle yapılır. Bir IR spektrumu yatay eksende frekansa veya dalga boyuna karşı dikey eksende kızılötesi ışığın emiliminin (transmittance) bir grafiğinde görselleştirilebilir. IR spektrumunda kullanılan tipik frekans birimleri cm^{-1} simgesiyle (dalga numarası olarak da adlandırılır) gösterilir. Bu tekniği kullanan yaygın bir laboratuvar aracı, Fourier transform infrared (FT-IR) spektrometredir [53]. FT-IR spektroskopisinde yaklaşık 4000-400 cm^{-1} temel

titreşimleri ve ilişkili dönme-titreşim yapısını incelemek için kullanılır. Çok atomlu moleküller için titresimler iki temel türde incelenebilir [54].

1.Gerilme (stretching) titreşimleri: Bir gerilme titreşimi iki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ ekseni boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir. Asimetrik ve Simetrik gerilme olarak ikiye ayrılır.

2.Eğilme (bending) titreşimleri: Eğilme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve dört tiptir;

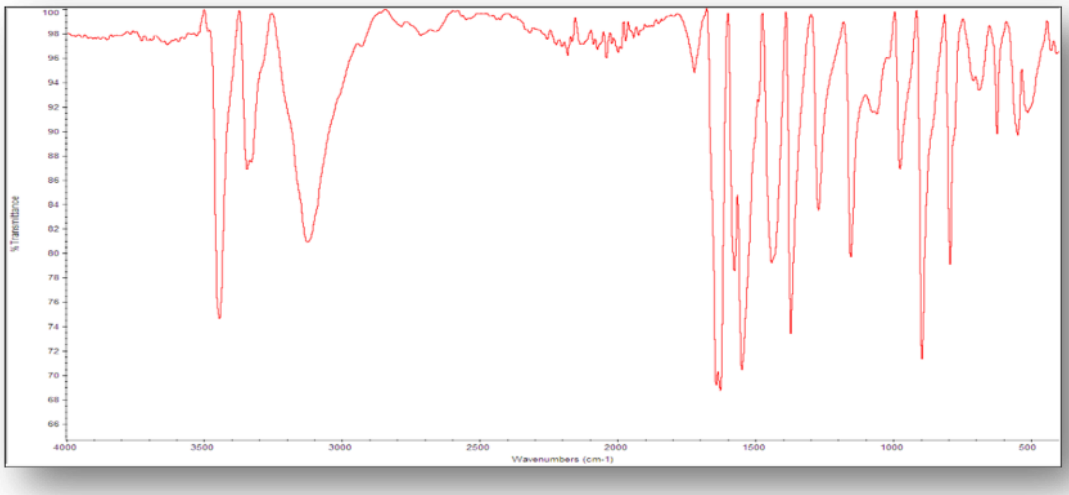
a-Makaslama (Scissoring) " S ": Yer değistirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı yöne doğrudur.

b-Sallanma (Rocking) ‘’r’’: Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değistirmeden) bir bağ yada iki bağ arasındaki açının bükülmesidir.

c- Dalgalanma (Wagging) ‘’w’’: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasında açının değişimidir.

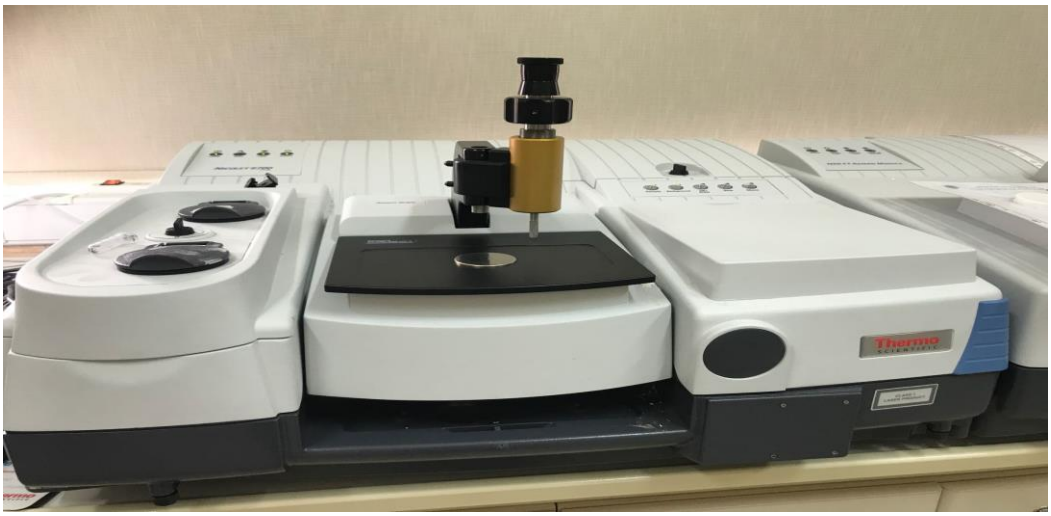
d- Kıvırma (Twisting) ‘’t’’: Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri zıt yöndedir [55].

Bir kimyasal maddenin kızılötesi spektrumu, bir molekülün fotoğrafı gibidir. Örnek FT-IR spektrumu Şekil 3.2. ‘de verilmektedir.



Şekil 3.2. FT-IR spektrumu

Çalışılan kristalin FT-IR spektrumu, Ahi Evran Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific marka ve Nicolet 6700 FT-IR model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresinde (FT-IR) çekilmiştir. Spektrometrenin resmi Şekil 3.3.'te verilmektedir.



Şekil 3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi

3.3. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Gaussian 03W Programı

Gaussian 03W [56] paket programı, bir molekülün moleküler geometrisi, kuvvet alanları, FT-IR şiddetleri gibi değerleri kuantum mekaniksel olarak hesaplamayı yapan bir programdır. Gaussian 03W programına dahil edilmiş olan GaussView 4.1.2 [57] programı ise, bir molekülün üç-boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasını sağlayan bir grafik ara yüzdür. GaussView 4.1.2 programı ile yapılacak hesaplamalar için molekülün giriş dosyası oluşturulur. Bu dosyayı Gaussian 03W programına göndererek çıkış verilerini grafiksel olarak oluşmasını sağlar. Moleküler yörüngemsilerin şeklini, elektron yoğunluk yüzeylerini, elektrostatik potansiyel yüzeylerini ve titreşim frekanslarına karşılık gelen infrared spektrumlarını verir [58]. Yapılan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) hesaplamalarında Becke'nin üç-parametreli değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin birleşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP [59] karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Moleküllere ait geometri optimizasyonları ve FT-IR spektrumları YFK yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

4.1.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Tek Kristalin Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 1 mmol (0,485 gr) 4-chloro 2,6-diaminopyrimidine ($C_4H_5ClN_4$) [SigmaAldrich-Cas No: 156-83-2] 30 ml ethanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Diğer taraftan yine ısıtılarak 30 ml ethanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol (0,561gr) Copper(II) chloridediyhdrate [$CuCl_2.2H_2O$] [SigmaAldrich – Cas No: 10125-13-0] bulunan behere yavaşça eklenmiştir. Her iki beherde bulunan şeffaf (saydam) ve yeşil renkteki çözeltiler karıştırıldığında açık yeşil renk aldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, karışımın üzerine 30 ml daha ethanol eklenerek, 20 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 30 ^{0}C ‘ de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kağıdı kullanılarak süzülmüş ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 15 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun ince plaka şeklinde yeşil renkte tek kristaller elde edilmiştir.

4.1.2. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Tek Kristalinin X -Işınları Difraktometresinde Toplanan Veriler

Sentezlenen bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stero mikroskop (NIKON–SMZ 1B/ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,58 mm x 0,34 mm x 0,19 mm boyutlarında, diktörtgenler prizması şeklinde bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyonometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için kurumaya

bırakılmıştır. Hazırlanan numune kristal X-Işınları tek kristal difraktometresinin, gonyonometre başlığına yerleştirilerek, gelen X-Işınlarının tamamının üzerinden geçmesini sağlamak amacıyla cihazdaki optik ayar bölümünde merkezlendirilmiştir ve veri toplama işlemi başlatılmıştır. İncelenen kristali için, elde edilen veriler kısaca aşağıda verilmektedir.

Çizelge 4.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Sonuç Verileri

Simetri Hücre Ayarı	Triklinik
Simetri Uzay Grubu Adı	H-M 'P -1'
Hücre Ölçüm Sıcaklığı (Kelvin)	296
Kullanılan Hücre ölçüm Reflans	12209
Hücre Ölçüm θ_{min}	3.23
Hücre Ölçüm θ_{max}	31.65
Numune Kristali Morfolojisi	Plaka
Numune Kristalin Rengi	Yeşil
Numune Kristalin Boyutu Orta	0.340
Numune Kristalin Boyutu Maksimum	0.580
Numune Kristalin Boyutu Minimum	0.190
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	Bütünleşik (Integration)
Numune Kristalin Düzeltme T_{min}	0.4015
Numune Kristalin Düzeltme T_{max}	0.7276
Ortam Sıcaklığı (Kelvin)	296
Radyasyon Tipi	Mo K_α
Radyasyon Kaynağı	İnce odaklı tüp
Radyasyon Monokromatörü	Düzlemsel Grafit
Ölçüm Cihaz Tipi	'STOE IPDS 2’
Ölçüm Yöntemi	'\f ve ω tarama
Standart Sayısı	4141
Veri Toplama Programı	'Bruker APEX2'
Kristal Yapı Hücre Arıtım Programı	'Bruker SAINT'

Kimyasal Formül :	$[C_4H_5N_4Cl]_2.CuCl_2$
Kimyasal Formül Ağırlığı :	423.58
Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	4141
Kullanılan Dalga Boyu	0,71073 Å
$R_{Tüm}$	0.0257
$R_{Büyük}$ (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	0,0243
$R_{wTüm}$ (Ağırlıklı)	0,0680
$R_{wBüyük}$ (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	0,0673
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	1,193
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	0.530

Kristal veri azaltma Programı	'Bruker SAINT'
Kristal Yapı Çözüm Programı	'SHELXS-2014 (Sheldrick 2014)'
Kristal Yapı Arıtım Programı	'SHELXL-2014 (Sheldrick 2014)'
Moleküler Grafik Hesaplama Programı	'ORTEP -3 for Windows (Farrugia, 2012)'
Kristal Yapı Yayın Malzemesi Programı	'Bruker SHELXTL'

Çizelge 4.1. (Devam) Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Sonuç Verileri

Çizelge 4.2. Birim Hücre Parametreleri ve Standart Sapma Değerleri (Å ve $Å^3$)

a:	6.3334	σa:	0.0009
b:	6.9914	σb:	0.0010
c:	8.9901	σc:	0.0012
α:	78.127	σα:	0.011
β:	86.853	σβ:	0.011
γ:	67.307	σγ:	0.010
V(Hacim):	359.27	σV:	0.09

Çizelge 4.3. Kristalin hkl, F ve σ F değerleri

h	k	l	F	σ F
-6	2	0	44.34	3.21
6	-2	0	51.22	4.20
-5	2	0	49.82	3.30
-5	2	0	64.95	2.98
5	-2	0	68.66	2.73
5	-2	0	58.83	3.64
4	-2	0	814.71	5.07
4	-2	0	762.11	6.32
-4	2	0	649.03	5.55
-4	2	0	722.83	5.49
3	-2	0	70.04	2.93
3	-2	0	71.44	3.75
-3	2	0	66.25	3.91
-3	2	0	63.16	3.59
-2	2	0	129.63	4.15
2	-2	0	143.76	3.91

Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinden edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick 2008) bilgisayar programı ile yapısı çözülmüş SHELXL-2014 (Sheldrick 2014) programı ile arıtılmıştır.

Çizelge 4.4. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristali İçin "1.INS" Dosyası İçeriği

```
TITL     shelxt_a.res in P-1
CELL      0.71073   6.3334  6.9914  8.9901   78.127   86.853   67.307
ZERR      1.00   0.0009   0.0010   0.0012    0.011    0.011    0.010
LATT    1
SFAC     C  H  Cl    Cu   N
UNIT      8 10 4   1    8
TEMP   -50
WGHT   0.035300   0.068900
FVAR    1.35278
HKLF   4
END
```

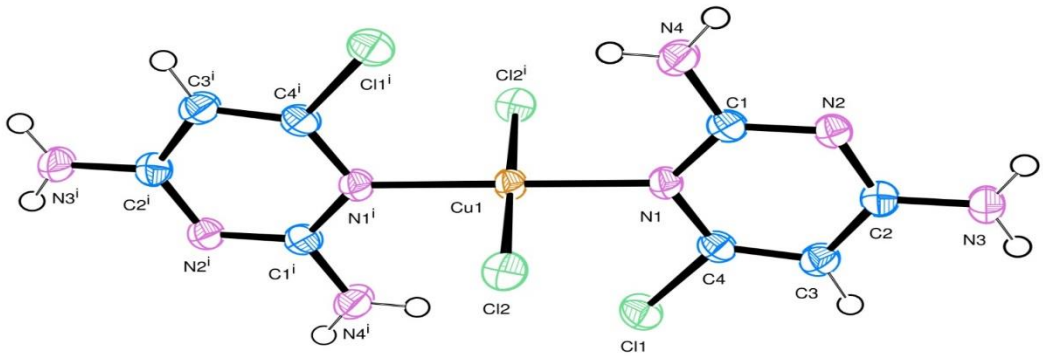
Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine SHELXS.EXE, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir. Oluşturulan dizin içerisinde "SHELXS 1" komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve "1.RES","1.LST" isimli iki dosya elde edilmiştir. Bu dosyalardan, "1.RES" dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli Mercury3.5.(35) bilgisayar programı ile elde edilmiştir. Elde edilen bu kaba yapıda, diğer atomlara göre daha ağır olan bakır (Cu) atomunun ve klor (Cl) atomlarının yerleri tespit edilmiştir. Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenmiş ve yapıyı oluşturan hidrojen atomları hariç diğer atomların (C-Karbon ve N-Azot) konumları belirlenmiştir. Bu atomlar adlandırılarak yapı çözme işlemi tamamlanmıştır.

Kristal yapı çözümünde elde edilen RES uzantılı dosya kullanılarak, 2.INS uzantılı yeni bir dosya elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Yapı arıtımında kullanılan BOND komutu, küçük yapılar için bağ uzunluklarını ve açı değerlerini hidrojen atomları hariç tablolamaya, WGHT komutu, ağırlıklı arıtım değeri ile arıtmaya ve FVAR komutu ise anizotropik konum parametreleri için kullanılacak olan serbest değişken değerleri ile arıtmada kullanılmaktadır.

Çizelge 4.5. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristali İçin "2.INS" Dosyası İçeriği

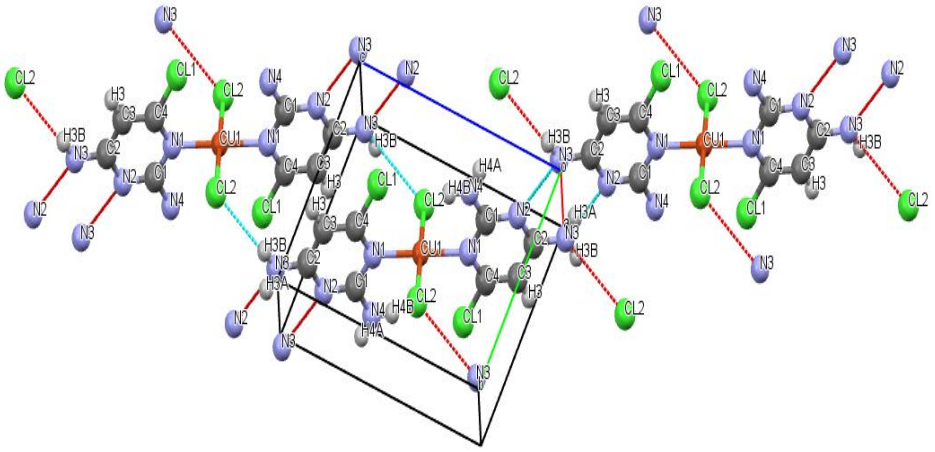
```
TITL    shelxt_a.res  in  P-1
CELL    0.71073   6.3334  6.9914  8.9901   78.127   86.853   67.307
ZERR     1.00   0.0009   0.0010   0.0012    0.011    0.011    0.010
LATT    1
SFAC     C  H  Cl    Cu  N
UNIT     8  10  4  1    8
TEMP    -50
L.S 6
BOND$H
FMAP     2
ACTA
PLAN    3
WGHT    0.035300   0.068900
EXTI    0.096777
FVAR     1.35278
CU1   4    0.500000    0.500000    0.500000    10.50000    0.03109    0.02853 =
      0.02487   -0.01405   -0.00667 - 0.01630
N1    5    0.454352   -0.613321    0.690513    11.00000    0.03162    0.02960 =
      0.02566   -0.01299   -0.00578    - 0.01603
N2    5    0.482985    0.849411    0.838675    11.00000    0.03105    0.02960 =
      0.02873   -0.01330    0.00485   -0.01509
N4    5   0.689924  0.796900  0.624237   11.00000    0.04559  0.04646=
      0.03783   -0.02195    0.01843   -0.03058
AFIX 93
H4A   2    0.747172    0.884870    0.639263    11.00000  -1.20000
H4B   2    0.729685    0.737107    0.546981    11.00000     -1.20000
AFIX  0
N3    5    0.271903    0.905289    0.051574    11.00000    0.04367    0.04932 =
       0.03372-0.02416    0.01353-0.02751
AFIX  93
H3A    2   0.333768    0.991117    1.063942    11.00000    -1.20000
H3B    2    0.173514   0.882428     1.115031   11.00000    -1.20000
AFIX  0
C1     1    0.5389980.753063    0.721053    11.00000    0.02752    0.02656 =
  0.02812   -0.00853    0.00235- 0.01228
C4     1    0.303577    0.573924    0.791408    11.00000    0.03005     0.02618=
       0.02969   -0.00922    0.00233    -0.01447
C3     1    0.230964    0.664993    0.912068    11.00000    0.03424     0.03553=
       0.03017   -0.01140    0.00872    -0.01903
AFIX  43
H3     2   0.123074    0.635767  0.977069      11.00000    -1.20000
AFIX 0
C2      1   0.328366   0.807946   0.934349     11.00000    0.03073  0.02923=
        0.02655     -0.01010  0.00214   -0.01113
```

Oluşturulan 2.INS dosyası, 2.HKL ve SHELXL.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisine yerleştirilmiş ve "SHELXL 2" komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Anizotropik inceltme için, 2.RES dosyasındaki komutlara ANIS (anizotropik inceltme) komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 3" komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilmiş, 3.RES ve 3.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilmesiyle arıtım işlemine son verilmiştir. Kristal yapı çözümünde, X-Işınları ile elde edilen verilerle hidrojen atomlarının yerlerini bulmak zordur. Genel olarak, özel hidrojen atomları (hidrojen bağının olabileceği yerler) dışındaki hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmektedir. Sonuç olarak Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristali yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak yerleştirilmek amacıyla 3.RES dosyası içerisine HFIX komutu eklenerek 4.INS dosyası elde edilmiştir. Sonra, 4.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 4"komutundan faydalanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilerek 4.RES ve 4.LST dosyaları çıktı olarak elde edilmiştir. Elde edilen dosyalar yardımıyla çalışılan kristale ait yapı arıtımı sona ermiştir.

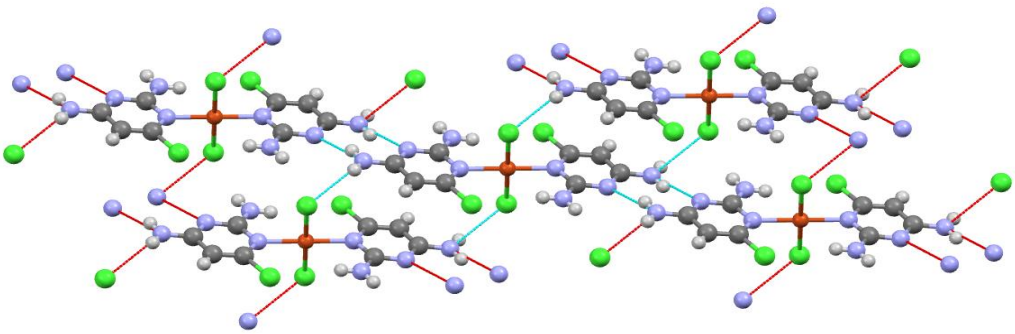


Şekil.4.1. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalin ORTEP-3 şekli. Hidrojen atomları keyfi yarıçaplı kürelerle temsil edilmektedir

Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristali *P-1* uzay grubunda triklinik sistemde kristalleşmiştir. Moleküldeki iki halka arasındaki dihedral açı 0° olup molekülün düzlemsel olduğu görülmüştür. Molekül N–H···Cl tipi güçlü molekül içi hidrojen bağlarının yanı sıra zayıf N–H···N moleküller arası hidrojen bağı bulunmaktadır.



Şekil 4.2. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin birim hücrede istiflenmesi



Şekil 4.3. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristal yapının hidrojen bağları

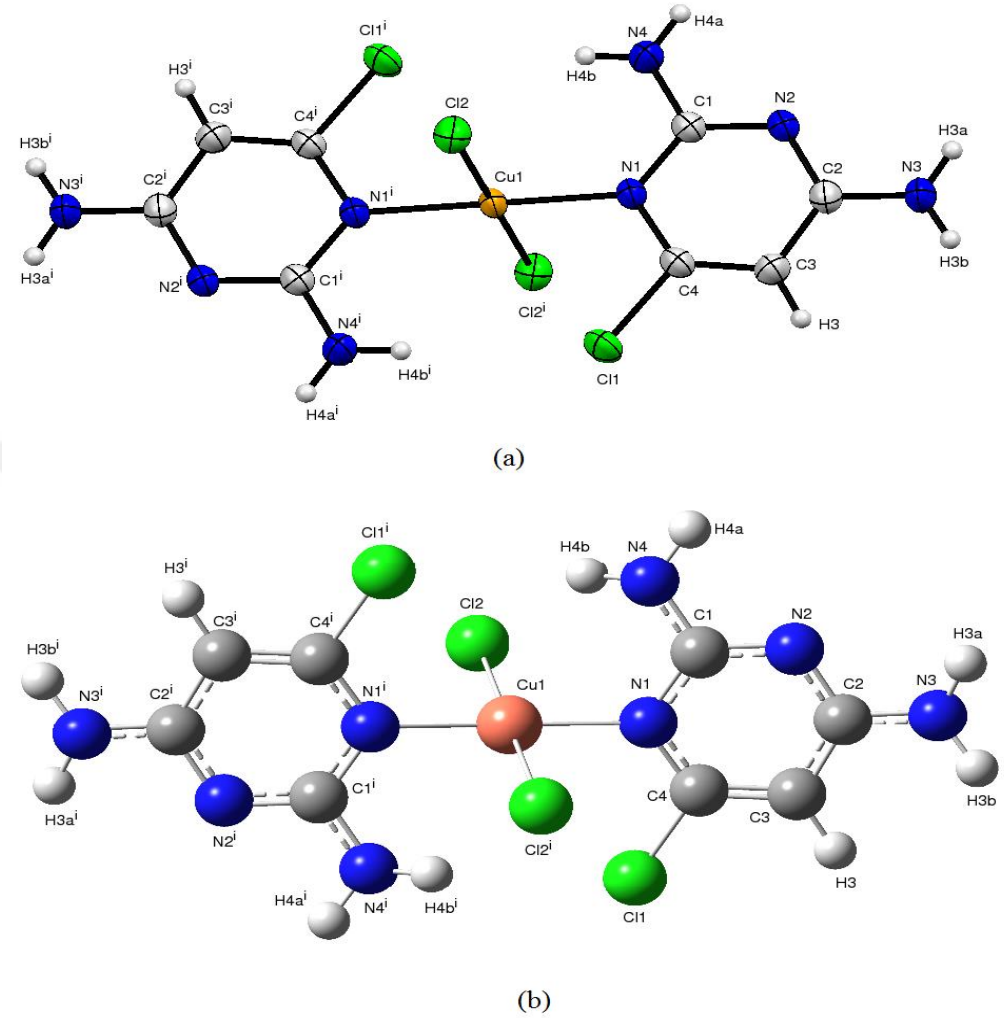
Çizelge 4.6. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalin Hidrojen bağ özellikleri (Å, º)

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
N4—H4*A*···Cl2^{ii}	0.86	2.68	3.4971 (19)	159
N4—H4*B*···Cl1^{i}	0.86	2.98	3.826 (2)	168
N3—H3*A*···N2^{iii}	0.86	2.21	3.040 (2)	163
N3—H3*B*···Cl2^{iv}	0.86	2.58	3.2513 (19)	136

Moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları Çizelge 4.6'de verilmiştir. Bu seçilmiş bağ uzunluklarından bazıları, Cu1–N1 ve Cu1–N1^{i}, Cu1−Cl2 ve Cu1−Cl2^{i}, N2−C2 sırasıyla 1.9930 (16) Å, 2.2732 (6) Å, 1.344 (3)Å olarak verilmiştir. N1−Cu1−N1^{i} ve Cl2−Cu1−Cl2^{i}, N1−Cu1−Cl2 ve N1^{i}−Cu1−Cl2^{i} bağ açıları ise 180.0˚ ve 88.92 (5)˚'dır. Cu1−N1−C1−N2 ve Cu1−N1−C4−C3 burulma açıları ise 170.43 (14)˚ ve -169.62 (16)˚'dır. N.Dege çalışmasındaki [60] Cu(II) atomunun Cu1–N1 ve Cu1–N1^{i} bağ uzunluğu 2.7434(15) Å, N2 −Cu1−N2^{i} ve N3−Cu1−N3^{i} bağ açıları ise 180.0˚ olarak verilmektedir. Bu sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içinde olduğunu göstermektedir.

4.2. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalin YFK Çalışması

Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride molekülü için teorik hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Moleküle ait geometri optimizasyonları YFK/B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d,p) baz setinde yapılmıştır. Kristalin X-ray ve YFK yöntemleri ile oluşturulan atom numaralandırma şemasını gösteren moleküler yapıları Şekil 4.4 'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi teorik yapı deneysel yapı ile örtüşmektedir.



Şekil 4.4. X-ray (a) ve YFK (b) Atom numaralandırma şemasını gösteren kristalin moleküler yapıları

Molekül için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları) sırasıyla Çizelge 4.7. ve Çizelge 4.8'de deneysel değerleriyle birlikte verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin X-ışını sonuçlarıyla oldukça uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunluğu(Å)	Deneysel[X-ray]	Hesaplanan DFT/B3LYP/6-31G(d,p)
Cu1−N1	1.9930 (16)	1.9929
Cu1−N1^{i}	1.9930 (16)	1.9929
Cu1−Cl2	2.2732 (6)	2.2731
Cu1−Cl2^{i}	2.2732 (6)	2.2732
N2−C1	1.329 (3)	1.3281
N2−C2	1.344 (3)	1.3438
N4−C1	1.338 (3)	1.3381
N3−C2	1.330 (3)	1.3304
C4−C3	1.341 (3)	1.3409
C3−C2	1.411 (3)	1.4106
Cl1−C4	1.7306 (19)	1.7306
N1−C4	1.347 (3)	1.3476
N1−C1	1.359 (2)	1.3597

Çizelge 4.8. Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

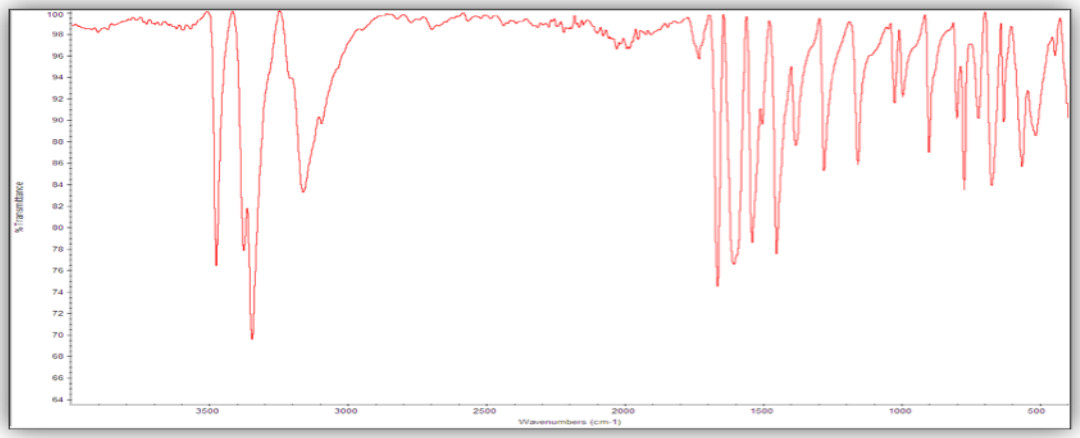
Bağ Açıları(°)	Deneysel [X-ray]	Hesaplanan DFT/B3LYP/6-31G(d,p)
N1−Cu1−N1^{i}	180.0	180.0
N1−Cu1−Cl2	88.92 (5)	88.925
N1^{i}−Cu1−Cl2	91.08 (5)	91.078
N1−Cu1−Cl2^{i}	91.08 (5)	91.076
N1^{i}−Cu1−Cl2^{i}	88.92 (5)	88.921
Cl2−Cu1−Cl2^{i}	180.0	180.0

Burulma Açıları (˚)		
Cu1−N1−C1−N2	170.43 (14)	170.421
Cu1−N1−C1−N4	-9.3 (3)	-9.312
Cu1−N1−C4−C3	-169.62 (16)	-169.624
Cu1−N1−C4−Cl1	10.34 (19)	10.340

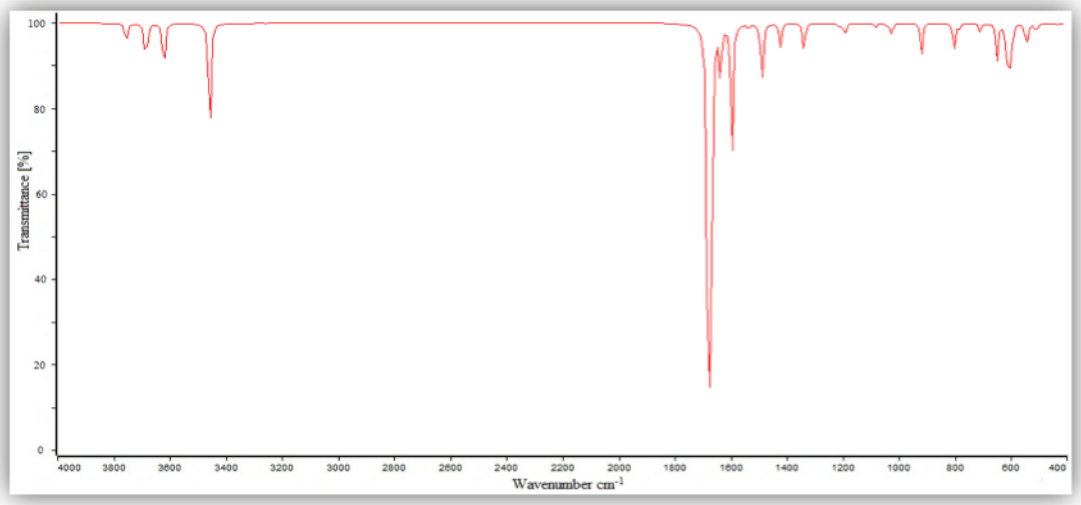
Çizelge 4.8. (Devam)Bis(2-Chloro 4,6 diominopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

4.3. Bis(2-Chloro4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin FT-IR Sonuçları

Bis(2-Chloro4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin deneysel ve teorik FT-IR spektrumu 4000-500 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiştir. Bu spektrumlar Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da verilmektedir.



Şekil 4.5. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 4.6. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] FT-IR spektrumu

Bis(2-Chloro4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin deneysel ve teorik FT-IR spektrumu Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de verilmiştir. Bazı seçilmiş titreşim frekans değerleri teorik değerleriyle birlikte Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

Titreşimler	Hesaplanan B3LYP/6-31G(d,p)	Deneysel FT-IR (cm^{-1})
ν_{asim}N—H	3612	3473
ν_{asim}N—H	3544	3374
ν_{sim}N—H	3482	3345
ν_{sim}N—H	3325	3159
$\nu_{scissoring}$N—H	1613	1663
νC═C	1571	1604
νC═N	1530	1538
νC═N	1428	1450
νC—C	1366	1381
νC—C	1284	1278
$\nu_{rocking}$C—H	1142	1155

νC—Cl	980	993
νC—Cl	879	898
$\nu_{twisting}$N—H	-	798
$\nu_{twisting}$N—H	768	771
$\nu_{wagging}$N—H	-	720
$\nu_{wagging}$N—H	-	672
$\nu_{wagging}$N—H	618	-
$\nu_{wagging}$N—H	580	-

υ : gerilme, asim: asimetrik, sim: simetrik, s: makaslama, r: sallanma, t: kıvırma, w:dalgalanma.

Çizelge 4.9. (Devam) Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

Moleküle ait FT-IR spektrumu incelendiğinde N-H simetrik, asimetrik ve makaslama titreşim modları sırasıyla 3482, 3325, 3473, 3374 ve 1663 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bu modlar YFK yöntemi ile 3345, 3159, 3612, 3544 ve 1613 cm^{-1}'de hesaplanmıştır. Aromatik halkalardaki C-H sallanma titreşimi YFK yöntemi ile 1142 cm^{-1}' de deneysel değeri ise 1155 cm^{-1}'dir. C=N ve aromatik halka C=C titreşim gerilmeleri YFK yöntemiyle 1428-1571 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Deneysel olarak bu değerler 1450-1604 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Deneysel C-C titreşim modları sırasıyla 1278 cm^{-1}, 1381 cm^{-1}' de YFK yöntemiyle ise 1284 cm^{-1}, 1366 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. C-Cl titreşim modları ise deneysel ve teorik olarak sırasıyla 898-993 cm^{-1} ve 879-980 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Literatürde benzer titreşim modları C-H sallanma titreşim modları deneysel 1159 cm^{-1} 'de teorik olarak ise 1166 cm^{-1} [61] , aynı modlar deneysel 914 cm^{-1} teorik ise 990 cm^{-1} Ermiş, E., [62] çalışmasında C=C titreşim gerilmeleri deneysel 1465-1597 cm^{-1}'de, teorik ise 1606-1656 cm^{-1} aralıklarında, Zacharias A.O. vd. [63] çalışmasında bu modlar deneysel 1570 cm^{-1} teorik ise 1565 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Zacharias A.O. vd. [63] C=N modları deneysel ve teorik değerler sırasıyla 1612 cm^{-1} ve 1623 cm^{-1}'de verilmiştir. Soundaragalesan N. vd. [64] makalesinde C-Cl titreşim modları deneysel 704 cm^{-1} ve hesaplanan 727 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

5.1. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar

Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinin yapı analizi sonrası aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. Cu (Bakır) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi 4'lü bağ yapısındadır**.** Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride kristalinde olduğu gibi N (azot) atomu ve Cl (klor) atomu ile yaptığı bağlar literatürde bulunan benzer yapılarla uyum içerisindedir [65].

2. Cu (Bakır) atomunun etrafındaki N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları Cu1–N1 ve Cu1-$N1^{i}$ için 1,9930(16) Å, Cl (klor) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları ise Cu1–Cl2 ve Cu1-$Cl2^{i}$ için 2,2732(6) Å olarak hesaplanmıştır.

3. Kristalin, Cu atomuna yakın N1–C1 ve N1-C4için bağ uzunlukları sırasıyla 1,359(2)Å, 1,347(3)Å'dur. Cu atomundan uzaktaki diğer N(Azot) bağlar ise N2-C1, N2–C2, N3-C2 ve N4-C1 sırasıyla 1,329(3) Å, 1,344(3)Å, 1,330(3)Å ve 1,338(3)Å olarak bulunmuştur.

4. Cu (Bakır) atomunun etrafındaki N (Azot) ve Cl (klor) atomlarıyla yaptığı bağ açıları N1-Cu1-$N1^{i}$ ve Cl2-Cu1-$Cl2^{i}$, 180,0° ; N1-Cu1-Cl2 ve $N1^{i}$-Cu1-$Cl2^{i}$, 88,92(5)° ; N1-Cu1-$Cl2^{i}$ ve $N1^{i}$-Cu1-Cl2, 91,08(5)° dır. Ayrıca bakır atomunun diğer bağ açıları ise; C4-N1-Cu1, 118,88(12)° ve C1-N1-Cu1, 125.66(13)°olarak belirlenmiştir.

5. Numunedeki diğer 3'lü ve 4'lü bağlardan bazıları; C4-N1-C1,114.85(17)°, C1-N2-C2, 117.67(16)°, C2-N2-C1-N4, 178,88(18)°, C4-N1-C1-N4 ise 179,83(17)° şeklindedir.

Yukardaki sonuçlar teorik olarak hesaplanan (YFK) değerlerle örtüşmektedir (Çizelge 4.7 ve 4.8).

5.2. Bis(2-Chloro 4,6 diaminopyrimidine) Copper(II) dichloride Kristalinin FT-IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Gerçek hesapla bulunan normal titreşimlerin sayısı ile gözlenen soğurma piklerinin sayısı aynı olmaz. Pik sayısı çoğunlukla daha az olur çünkü, molekülün simetrik yapısı bazı titreşimlerin değişiklik yapmasına olanak vermez. İki veya daha fazla titreşimlerin enerjileri birbirine eşit veya çok yakın olabilir. Soğurma şiddeti çok düşük olabilir, spektrumda bant gözlenmez.

1. Gerilme bölgesindeki N–H bağının asimetrik ve simetrik değerleri deneysel ve hesaplanan (YFK) sonuçlar sırasıyla 3473-3374 cm^{-1} ve 3345-3159 cm^{-1} , 3612-3544 cm^{-1} ve 3482-3325 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir. N–H gerilme titreşimleri, 3700-3100 cm^{-1} bölgesindeki soğurma pikleriyle tanımlanır.

2. C–H titreşimi, hesaplanan ve deneysel değerler sırasıyla 1142 cm^{-1}, 1155 cm^{-1} bölgededir. Bu bileşiklerin çoğunda kuvvetli bir pik verebilecek kadar çok sayıda C–H bağları vardır. C–H bağının kuvvetini etkileyebilecek herhangi bir yapısal durum, pikin maksimumunu kaydırır.

3. C=C ve C=N ise çift bağ gerilme bölgesindedir. Bu bağlar 1600, 1580 ve 1460 cm^{-1} civarında dört pik verirler. Teorik ve deneysel değerler; C=C bağı için sırasıyla 1571 cm^{-1} ve 1604 cm^{-1}, C=N bağları için ise sırasıyla, 1530 cm^{-1}, 1538 cm^{-1}, 1428 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} dir.

4. C–C ve C–Cl parmak izi bölgesindedir pek çok bağ bu bölgede soğurma bandı verir; bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler oluşur. Bizim kristalimizin teorik ve deneysel olarak bu bölgedeki yaptığı

C–C bağları 1366-1284 cm^{-1} ve 1381-1278 cm^{-1} aralığında, C–Cl bağları ise 980-879 cm^{-1} ve 993-898 cm^{-1} şeklindedir (Çizelge 4.9).

Sonuçlar literatür ile uyum içindedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar; gelecek çalışmalarımız için bizlere yol gösterici olacaktır. Bu sonuçlar kullanılarak; geçiş elementleri içeren metal organik yapıların fiziksel özelliklerinin incelenmesinde yardımcı olacağını umut ediyoruz.

KAYNAKLAR

[1] Edison B., Balasubramani K., Thanigaimani K., Khalib N., Arshad S., Razak I., 2,6-Diamino-4-chloropyrimidinium 4-carboxybutanoate, Acta Crystallographica Section E,ISSN 1600-5368, New Zealand, 2014.

[2] ThanigaimaniK., Khalib N.,Arshad S., Razak I.,2,6-Diamino-4-chloropyrimidine-benzoic acid (1/1), Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communıcatıons ISSN: 2056-9890, Malaysia 2012.

[3] Vymetalova L., Havlicek L., Sturc A., Skraskova Z., Jorda R., Pospısil T., Strnad M., Krystof V., 5-Substituted 3-isopropyl-7-[4-(2-pyridyl)benzyl amino-1(2)H-pyrazolo[4,3-d]pyrimidines with anti-prolifrative activity as potent and selective inhibitors of cyclin-dependent kinases,European Journal of Medicinal Chemistry 110 (2016) 291-301,Czech Republic, 2016.

[4] Pudziuvelyte E., Rios-Luci C., Leon L., Cikotiene I., Padron J., Synthesis and antiproliferative activity of 2,4-disubstituted 6-aryl-7H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidin-7-one 5-oxides, Bioorganic & Medicinal Chemistry 4955-4960, Lithuania, 2009.

[5] Lee C., Jiang M., Cowart M., Gfesser G., Perner R., Kim K., Gu Y., Williams M., Jarvis M., Kowaluk E., Stewart A., Bhagwat S., Discovery of 4-Amino-5(3-bromophenyl)-7-(6-morpholino-pyridin-3-yl)pyrido[2,3-d]pyrimidine,an Orally Active, Non-Nucleoside Adenosine Kinase Inhibitor, Journal of Medicinal Chemistry 44,2133-2138, Abbott Laboratories, Abbott Park, 2001.

[6] Fujisawa K., Ono T., Aoki H., Ishikawa Y., Miyashita Y., Okamoto K., Nakazawa H., Higashimura H., Copper(Ⅱ) complexes with a novel tris(3,5-diisopropyl-1-

pyrazolyl)methane ligand,[Cu(X_2){HC(3,5- $Pr_2pz)_3$}] (X=Cl and NO_3), Inorganic Chemistry Communications 7,330-332, 2004.

[7] Dege N.,Demirtaş G.,Içbudak H.,trans-Bis(ethylenediamine-K^2N,N')bis(6-methyl-2,2,4-trioxo-3,4-diihydro-1,2λ^6,3-oxathiazin-3-ido-KN)copper(II),Acta Cryst. E**68**,m47-m48, 2012.

[8] Özdemir N., Dayan O., Dinçer M., and Çetinkaya B., Copper(Ⅱ) and Cobalt(2) complexes of 2,6-diacetylpyrıdıne bıs(0-Methloxıme): a theoretıcal investigation,Journal of Structural Chemistry. Vol. 53, No 2, pp.251-259,2012.

[9] Heravi M.M., Behbahani K. F., Zadsirijan V., Oskooie A. H., Copper(Ⅱ) Sulfate Pentahydrate (CuSO4.5H2O). A Green Catalyst for Solventless Acetylation of Alcohols and Phenols with Acetic Anhydride, Journal Brazil Chemistry Soc. No 5 1045-1047, 2006.

[10] Gençoğlu, Okan. (2013). "Kristal Yapılar."

http://www.kuark.org/2013/05/kristal-yapilar/ (Erişim Tarihi: 21.11.2017).

[11] http://www.kimyasanal.com/konugoster.php?yazi=xrftvkz0zs (Erişim Tarihi: 21.11.2107).

[12] http://muhendis.kafkas.edu.tr/doc/personel-dosyalari/kristal-yapilar-9306.pdf

(Erişim Tarihi: 21.11.2107).

[13] http://eng.harran.edu.tr/~kturk/Malzeme%20I/Malzeme_I-2.pdf (Erişim tarihi: 21.11.2017).

[14]http://www.kozmikanafor.com/wp-content/uploads/2015/07/511px-Crystalline_polycrystalline_amorphous2.svg_.png (Erişim Tarihi: 21.11.2017).

[15] https://en.0wikipedia.org/ (Erişim tarihi: 21.11.2017).

[16] https://tr.0wikipedia.org/ (Erişim tarihi: 21.11.2017).

[17] https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf (Erişim tarihi: 21.11.2017).

[18] Boghosian S., Papatheodorou G. N., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23 ed. K.A.Gschneidner,Jr. And L.Eyring (Elsevier,Amsterdam) Chapter 157, 1996.

[19] Wigner, E. P., Group Theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra, Academic Press Inc, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1959.

[20] Karaman A., Ağır Metal-Halidlerin Sıvı Fazdaki Yapıları Üzerine Bir Potansiyel Modeli, Yüksek Lisans Tezi (PhD) , İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2005.

[21] Petrucci, et al. General Chemistry Principles & Modern Applications. 9th ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2007.

[22] https://chem.libretexts.org/ (Erişim Tarihi: 17.02.2018).

[23] Anonim, Kristal yapılarda yön ve düzlemler, Malzeme Mühendisliği Akademisi, https://mühendishane.org/kütüphane/temel-malzeme-bilgisi/kristal-yapılarda-yon-ve-duzlemler/ (Erişim tarihi 19.05.2018).

[24] Hiller, JC., Thompson, TJ., Evison, M., Chamberlain, AT., Wess, TJ. "Bone mineral change during experimental heating: an X-ray scattering investigation". Biomaterials. **24** (28): 5091–7, 2003.

[25] Jarvis, JAJ., Kilbourn BT., Owston, P.G., "A re-determination of the crystal and molecular structure of Zeise's salt, $KPtCl_3.C_2H_4.H_2O$". Acta Crystallographica *B*. **27** (2). 366, 1971.

[26] http://webders.net/elektromanyetik-dalgalar-ders-18-278p2.html (Erişim tarihi: 21.11.2017).

[27] https://bunubenbugunogrendim.wordpress.com/tag/x-isini-olusumu/ (Erişim Tarihi: 21.11.2017).

[28] Ewald, P. P., editor 50 Years of X-Ray Diffraction (Reprinted in pdf format for the IUCr XVIII Congress, Glasgow, Scotland, International Union of Crystallography), 1962.

[29] http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2001/cdavies/xrays.htm (Erişim Tarihi: 05. 9. 2017).

[30] Gündüz, Erol., "Modern Fiziğe Giriş." Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir, 1989.

[31] Cullity, B.D., X Işınlarının Difraksiyonu. (Çev. A. Sümer), İTÜ Yayınları, İstanbul, 1996.

[32] http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/ (Erişim Tarihi: 07.05.2018).

[33] Kabak, Mehmet., X-Işınları Kristalografisi. Bıçaklar Kitabevi, Ankara, 2004.

[34] Humecki HJ. Practical Guide to Infrared Microspectroscopy. Marcel Dekker, New York, 1995.

[35] Messerschmidt RG, Harthcock MA. Infrared Microspectroscopy. Theory and applications. United States. Analtytical Chemistry, Vol. 60,No. 20. 1988.

[36]Anonim, Difraktometre Geometresi ve Veri Toplama, https://www.slideshare.net/guestf717d7a/cdocuments- and setting spc desktop difraktometre -eitleri ve-veri-toplama (Erişim tarihi 19.05.2018).

[37] Dikici, M., Katıhal Fiziği, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2013.

[38] Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti,G.,Catti, M., (1992). Reprinted (1995), Fundamentals of Crystallography.International Union of Crystallography. Oxford University Presss. NY QD 905.2. F86, 1992.

[39] Ha,T.B., Larsonneur-Galibert,A., Castan,P., Jaud,J., Journal of Chemical Crystallography, Vol. 29, No. 5, 1999.

[40] Yeşilel. O., Ölmez. H., Soylu, S., *Transition* Metal Chemistry,31:396–404, 2006.

[41] Harker, D. and Kasper, J. S., Phases of Fourier Coefficient Directly From Crystal Diffraction Data. Acta Cryst., 1, 70-75, 1948.

[42] http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_07_3-en.html (Erişim Tarihi: 29.11.2017).

[43] Rossmann, M.G., Arnold,E., Patterson And Molecular-Replacement Techniques. International Tables for Crystallography Vol. B, ch. 2.3, pp. 235-263, 2006.

[44] Ç. Tefil , [(Triaqua Orotato)Çinko(II)] ve [Bis(1,3Propanediamin) Nitrokobalt (III)] Skuarathidrat Komplekslerinin X-Işını Kırınım Tekniği İle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Giresun Üniversitesi, Giresun, 2011.

[45] Fan Hai-fu. *Direct* Methods Of Solving Crystal Structures. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China.

[46] http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Basic_phasing/Phasing.html (Erişim Tarihi: 29.11.2017).

[47] Prince,E., Boggs,P.T., Least squares. International Tables for Crystallography, Vol. *C*, ch. 8.1, pp. 678-688, 2006.

[48] Other refinement methods. E. Prince and D. M. Collins. International Tables for Crystallography, Vol. C, ch. 8.2, pp. 689-692, 2006.

[49] "R factor". International Union of Crystallography, Retrieved 13-12-2013.

[50] Sheldrick, G. M., SHELXS-97- Program for The Solution of Crystal Structures, Uniy.Of Göttingen,Germany, 1997.

[51] G. İlgü, Tek Kristal X-Işınları Yöntemi ile $C_{21}H_{19}N_3OS$, $C_{17}H_{22}N_2S$ ve $C_{19}H_{26}N_3O$ Kristallerinin Yapı Analizleri. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2012.

[52] Sheldrick, G. M., SHELXL-97- Program for The Solution of Crystal Structures, Uniy.Of Göttingen,Germany,1997.

[53] W.L. Bragg, "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal", Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 4,1913.

[54] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, New York: John Wiley & Sons. ISBN 0-471-49024-5, 1976.

[55] G. Güleç, Stratonikeia Antik Kent'inden(Eskihisar Köyü, Muğla-Yatağan) çıkarılan Arkeolojik Kalıntıların Spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2011.

[56] Frisch, M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Rob M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M.,Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J.,Stefanov B.B., Lui G.,Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill PMW B., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., GAUSSIAN 03, Revision E.01, Gaussian Inc.,Wallingford CT, 2004.

[57] Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2007.

[58] Foresman, J. B., Frisch, E., Exploring Chemistry with *Electronic* Structure Methods. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 305 s, USA, 1996.

[59] Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. Journal of Physical Chemistry, 98(45) 11623-11627, 1994.

[60] Özdemir N., Dayan O., Dinçer M., Çetinkaya B., copper(II) and cobalt (II) Complexes of 2,6-diacetylpridine bis(0-methyloxime):A Theoretical Investigation, Journal of Structural Chemistry 251-259,2012.

[61] Ermiş E., Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations of novel Schiff base containing thiophene ring, Journal of Molecular Structure 1156, 91-104, 2018.

[62] Zacharias A.O., Varghese A., Akshaya K.B., Savitha M.S., George L., DFT spectroscopic studies, NBO, NLO and Fukui functional analysis of 1-(1-(2,4-difluorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethylidene)thiosemicarbazide, Journal of Molecular Structure 1158. 1-13, 2018.

[63] Sundaraganesan N., Meganathan C., Dominic Joshua B., Mani P., Jayaprakash A., Molecular structure and vibrational spectra of 3-chloro-4-fluoro benzonitrile by ab initio HF and density functional method, Spectrochimica Acta Part A71 1134-1139, 2008.

[64] Fujisawa K., Ono T., Aoki H., Ishikawa Y M iyashita Y., Okamoto K.,Nakazawa H., Higashimura H., Copper(Ⅱ) complexes with a novel tris(3,5-diisopropyl-1-1pyrazolyl)methane ligand [Cu(X_2){HC(3,5-$Pr_2pz)_3$}] (X=Cl and NO_3),Inorganic Chemistry Communications 7 330-332, 2004.